



Susana Pereira Pimentel

Licenciada em Conservação e Restauro

A obra gráfica de Amadeo de Souza-Cardoso, caracterização material e a sua preservação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Sílvia Sequeira (DCR, FCT/UNL)

Co-orientador: Dra. Vanessa Otero (DCR, FCT/UNL)

Co-orientador: Dr. Rui Xavier, (MCG)

Juri:

Presidente: Professora Doutora Joana Lia Ferreira

Arguente: Professora Doutora Márcia Vilarigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2018



Susana Pereira Pimentel

Licenciada em Conservação e Restauro

A obra gráfica de Amadeo de Souza-Cardoso, caracterização material e a sua preservação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Sílvia Sequeira (DCR, FCT/UNL)

Co-orientador: Dra. Vanessa Otero (DCR, FCT/UNL)

Co-orientador: Dr. Rui Xavier, (MCG)

Juri:

Presidente: Professora Doutora Joana Lia Ferreira

Arguente: Professora Doutora Márcia Vilarigues

A obra gráfica de Amadeo de Souza-Cardoso, caracterização material e a sua preservação

Copyright ©Susana Pereira Pimentel, Faculdade Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa,

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Museu Calouste Gulbenkian pelo apoio dado a este projecto e pela permissão em analisar todas as obras gráficas do artista Amadeo de Souza Cardoso, pertencentes ao espólio da Coleção Moderna, bem como, ao Departamento de Conservação e Restauro, FCT, Universidade NOVA de Lisboa (DCR, FCT-UNL) por ter aceite o desafio deste estudo.

Um enorme agradecimento à minha orientadora Doutora Sílvia Sequeira, por ter aceite este desafio e pela disponibilidade demonstrada, incitando-me a dar o meu melhor. Aos meus coorientadores, Doutora Vanessa Otero e Dr. Rui Xavier pelo acompanhamento incansável em todas as fases do trabalho.

Quero agradecer também à Professora Doutora Maria João Melo, à professora Doutora Márcia Vilarigues, à Dra. Eva Angelin Mariasole, por todas as contribuições dadas na investigação e no decorrer das missões deste estudo. Por fim, agradecer também à Doutora Patrícia Rosas pela partilha de informação que disponibilizou em todos os momentos.

Agradecer também a toda à equipa de trabalho do Museu Calouste Gulbenkian e em especial às colegas que estiveram sempre presentes, Rita Gordo, Mafalda Fernandes, Inês Pereira, Sofia Mendes e Rita Silveira Machado. Por último e igualmente importante, agradecer à família e amigos por todas as palavras de apoio.

Resumo

Este estudo focou-se na avaliação do estado de conservação e na caracterização multi-analítica de 22 obras gráficas do artista Amadeo de Souza-Cardoso, contribuindo para um conhecimento mais detalhado das técnicas e materiais utilizados pelo mesmo e para a identificação das patologias existentes. Este trabalho permitirá a implementação de novas medidas de conservação preventiva.

As 22 obras foram fotografadas com diferentes tipos de radiação e analisadas por MO, μ -EDXRF, FORS, μ -Raman e μ -FTIR. Foram retiradas μ -amostras para identificação do ligante, dos produtos das degradações observadas e das fibras. Estas últimas também foram analisadas por SEM, confirmando-se a presença de fungos.

Com este estudo foi possível identificar os seguintes colorantes: violeta de cobalto ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$), azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), azul cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$), azul índigo, verde esmeralda ($3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), verde viridian, ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), verde cobalto ($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$), laca gamboge, amarelo de crómio (PbCrO_4), amarelo de cádmio (CdS), ocre amarelo ($\alpha\text{-FeOOH}$), ocre vermelho ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), vermelhão (HgS), laca carmin, negro de carvão, branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e branco de zinco (ZnO). De um modo geral, verificaram-se várias semelhanças com as paletas das suas pinturas a óleo e a sua obra *La Légende de Saint Julien l'Hospitalier*, destacando-se o uso particular da laca gamboge e do azul índigo.

Este estudo foi também fundamental para diagnosticar o estado de conservação das obras, tendo-se identificado como principais patologias: (i) destacamento e oxidação de molduras brancas; (ii) a presença de nitrato de celulose na obra 86DP262; (iii) a degradação do amarelo de crómio, presente na obra 87DP340; (iv) o escurecimento e destacamento do branco de chumbo na obra na obra 77DP345; (v) a presença de estruturas fúngicas nas obras 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335 e 92DP1109. A identificação destas patologias permitiu a elaboração de uma proposta de conservação preventiva adequada às necessidades específicas das obras.

Abstract

This study focused on the evaluation of the conservation state and the multi-analytical characterization of 22 paper artworks by the artist Amadeo de Souza-Cardoso, contributing to a more detailed knowledge of the techniques and materials used by him and to identify the existing degradation pathologies. This work will allow the implementation of new preventive conservation measures.

The 22 paper artworks were photographed with different light types and analysed by MO, μ -EDXRF, FORS, μ -Raman and μ -FTIR. Micro-samples were taken to characterise the binder, the degradation products and intermediaries, and the type of fibres. The latter were also analysed by SEM to confirm the presence of fungal structures.

This study allowed the identification of the following colorants: cobalt violet, $(\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2)$, Prussian blue $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, cobalt blue $(\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$, cerulean blue $(\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2)$, indigo, emerald green $(3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$, viridian, $(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, cobalt green $(\text{CoO} \cdot n\text{ZnO})$, gamboge, chrome yellow (PbCrO_4) , cadmium yellow (CdS) , yellow ochre $(\alpha\text{-FeOOH})$, red ochre, $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, vermilion (HgS) , carmine, carbon black, lead white $(2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2)$ and zinc white (ZnO) . In general, there are several similarities with the palettes of his oil paintings and his work *La Légende de Saint Julien l'Hospitalier*. However, for the first time, the use of gamboge and indigo blue was found. This study was also fundamental to diagnose the state of conservation of the artworks, having identified the following main degradation pathologies: (i) detachment and oxidation of white frames; (ii) presence of cellulose nitrate in the work 86DP262; (iii) degradation of chrome yellow, present in the work 87DP340; (iv) darkening and detachment of the lead white, in work 77DP343; (v) the presence of fungal structures, in works 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335 e 92DP1109. This allowed the elaboration of a proposal of preventive conservation adequate to the specific needs of the paper artworks.

Índice

1. Introdução.....	4
1.1. Amadeo de Souza-Cardoso, vida e obra.....	4
1.2 Os matérias encontrados na sua obra.....	6
2. Design Experimental.....	7
3. Apresentação dos resultados de caracterização material.....	8
3.1. Caracterização das fibras dos papéis de suporte.....	8
3.2. Caracterização molecular dos colorantes	11
4. Conservação do núcleo de obras gráficas de Amadeo, datadas entre 1911-1915.....	21
4.1. Diagnóstico do estado de conservação.....	21
4.2. Identificação das patologias encontradas	25
4.2.1. Destacamento e oxidação de molduras brancas.....	25
4.2.2. Presença de nitrato de celulose.....	26
4.2.3. Degradação do amarelo de crómio.....	28
4.2.4. Degradação do branco de chumbo.....	29
4.2.5. Identificação de manchas esbranquiçadas no pigmento negro de carvão.....	30
4.3. Proposta de conservação preventiva.....	32
4.3.1. Proposta de acondicionamento para a obra 77DP345.....	33
5. Conclusões e trabalhos futuros.....	34
6. Bibliografia.....	37

Índice de Figuras

Figura 1: Obras selecionadas para o estudo da caracterização material de obras gráficas de Amadeo de Souza-Cardoso, datadas entre 1913-1915, doadas por Lucie de Souza-Cardoso (LSC) e Família Thépaut (F.T).....	5
Figura 3.1: Fotografia com luz transmitida da obra 92DP1547, à esquerda fotografia geral do suporte, à direita pormenor do canto inferior direito.....	9
Figura 3.2: À esquerda, etiqueta de cartão Whatman presente no verso das obras 92DP1540. À direita, marca de água com as siglas (F C-France).....	10
Figura 3.3: Observação das fibras coradas com o corante Herzberg no microscópio ótico. À esquerda fibra de trapo da obra 86DP331, ao centro mistura de fibra de trapo com pasta mecânica na obra 77DP353 e à direita mistura de fibras de trapo com pasta química da obra 77DP359.....	10
Figura 3.4: Espectro infravermelho do ligante, goma-arábica, identificada na obra 87DP340.....	12
Figura 3.5: Espectros de μ -EDXRF (esquerda) e FORS (centro) adquiridos na obra 92DP1546. À esquerda um detalhe da cor do violeta de cobalto presente na obra 87DP335.....	12
Figura 3.6: À esquerda, detalhe da cor azul da Prússia (em cima) e em mistura com negro de carvão (em baixo), da obra 87DP335. Do lado direito, espectro de μ -Raman adquirido na obra 77DP343.....	14
Figura 3.7: Figura 3.7: Espectros de μ -EDXRF representativos da presença do azul de cobalto (esquerda) na obra 87DP329 e do azul cerúleo (direita) da obra 92DP1109.....	15
Figura 3.8: Espectro de μ -Raman do azul ultramarino encontrado na obra 87DP329.....	15
Figura 3.9: À esquerda, espectro μ -Raman do azul índigo identificado na obra 77DP345. À direita, pormenor da cor azul índigo identificado na obra 77DP358.....	16
Figura 3.10: À esquerda, espectro de μ -EDXRF indicativo da presença do verde viridian na cor verde da obra 77DP328, e à direita, espectro μ -Raman do pigmento verde esmeralda encontrado na obra 86DP362.....	17
Figura 3.11: Espectro FORS do pigmento verde de cobalto adquirido da obra 92DP1547.....	17
Figura 3.12: À esquerda, espectro de μ -Raman da laca gamboge na obra 77DP343. Ao centro, espectro de μ -EDXRF indicativo da presença do amarelo de crómio, identificado na obra 86DP331. À direita, espectro de μ -EDXRF indicativo da presença de amarelo de cádmio identificado na obra 92DP1547.....	18
Figura 3.13: Espectros Raman identificados na obra 92DP1108 da goetite (esquerda) e hematite (direita).....	19
Figura 3.14: À direita, espectro FORS do pigmento vermelhão, identificado na obra 77DP359, e à esquerda, espectro FORS da laca carmim, identificado na obra 86DP330.....	20
Figura 3.15: À direita, espectro Raman do negro de carvão, identificado na obra 92DP1109. Ao centro e à esquerda, espectros de μ -EDXRF indicativos de branco de chumbo e branco de zinco, respectivamente, identificados na obra 77DP345.....	21
Figura 4.1: Lado esquerdo fotografia com luz rasante de um pormenor da obra 77DP345, deformações e vincos. Ao centro imagem de pormenor com luz infravermelho onde é possível verificar depósitos de tinta branca nas margens (manchas escuras nas margens), na obra 77DP358. No lado direito, fotografia com luz Infravermelha, pormenor da obra 92DP1547.	22
Figura 4.2: À esquerda rede de microfissuras no amarelo de cádmio na obra 87DP335 (A), À direita, lacuna visível na cor negro de carvão.....	22

Figura 4.3: À esquerda (A), verde cobalto da obra 77DP353. Ao centro e à direita é visível o pigmento verde de cobalto desvanecido juntamente com a mancha de verniz/consolidante aplicado sobre essa área, obra 87DP335.....	23
Figura 4.4: À esquerda e ao centro pormenor das deformações metálicas juntamente com a moldura/manchas de tinta branca presentes na obra 77DP358. À direita, pormenor da mesma tinta na obra 86DP362.....	25
Figura 4.5: Da esquerda para a direita, obras do MCG, CM, com inventário n°: 91P217, 91P218, 91P220 e 88P15, ambas datadas de 1914, no lado direito pormenor da “moldura” identificada na obra 88P15.....	25
Figura 4.6: Espectro de infravermelho do nitrato de celulose (preto-A) e de uma micro-amostra de vermelhão (laranja-B) da obra 86DP362, onde é identificado o nitrato de celulose.....	26
Figura 4.7: Espectros Raman do nitrato de celulose, juntamente com os aditivos, cânfora e ftalato, da obra 86DP362.....	27
Figura 4.8: À esquerda, pormenor da degradação do amarelo de crómio na obra 87DP340. À direita, espectro Raman adquirido na parte degradada (em cima) e na parte amarela (em baixo); (▲) $\delta(\text{CrO}_4^{2-})$, (●) vs (CrO_4^{2-}), (◆) $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$	28
Figura 4.9: Pormenor da obra 77DP345, do lado esquerdo escurecimento e degradação do branco de chumbo e do lado direito destacamento do branco de chumbo devido à degradação.....	30
Figura 4.10. Imagem de pormenor das manchas esbranquiçadas identificadas nas obras, 92DP1109 (esquerda e centro). À direita obra 87DP335, onde é identificada uma lacuna cromática, possivelmente devido ao fungo.....	30
Figura 4.11: Estruturas fúngicas identificadas nas obras 92DP1109 (esquerda e centro) e da obra 86DP330 (direita) através da técnica SEM.....	31
Figura 4.12. Espectro μ -FTIR da quitina identificado na mancha branca da obra 92DP1109.....	31

Índice de Tabelas

Tabela 1- A paleta de cor do artista Amadeo de Souza-Cardoso, entre 1912 a 1917.....	7
Tabela 2- Identificação dos colorantes presentes em casa obra gráfica datada entre 1911-1915.....	13
Tabela 3- Principais patologias identificadas no núcleo de obras gráficas do artista Amadeo de Souza-Cardoso, datadas entre 1911-1915, pertencentes ao acervo da Coleção Moderna do Museu Calouste Gulbenkian.....	25
Tabela 4- Atribuição das bandas (cm^{-1}) no infravermelho do nitrato de celulose, de acordo com a literatura. δ =flexão, ν =distensão; s=simétrica, as=assimétrica.....	27
Tabela 5- Atribuições dos picos Raman do nitrato de celulose, de acordo com a literatura. δ =flexão, ν =distensão, s=simétrica.....	28
Tabela 6- Atribuições das bandas (cm^{-1}) de infravermelho da quitina de acordo com a literatura; δ =flexão, ν =distensão, s=simétrica, as=assimétrica.....	32
Tabela 7- Factor de risco e medidas propostas para a obra 77DP345, <i>clown, cavalo, salamandra</i>	34
Tabela 8- A paleta de cor do artista Amadeo de Souza-Cardoso, resumo de todos os colorantes identificados entre 1911 a 1917, pintura e obra-gráfica.....	35

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

λ	Comprimento de onda
μ	Micro
ν	Distensão
δ	Flexão
FORS	Espectroscopias de reflectância por fibra óptica no UV-VIS
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
Raman	Espectroscopia Raman
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
DCR	Departamento Conservação e Restauro
MCG	Museu Calouste Gulbenkian
MO	Microscopia óptica
SEM	Microscopia electrónica de varrimento

Introdução

A presente tese de mestrado é o resultado do estudo de caracterização de vinte e duas obras gráficas (Fig.1), i.e., pinturas (aguarelas) sobre papel, do artista Amadeo de Souza-Cardoso, datadas entre 1911-1915, pertencentes ao acervo da Coleção Moderna do Museu Calouste Gulbenkian.

Através de uma abordagem interdisciplinar entre historiadores de arte, curadores, cientistas e conservadores, foi possível traçar um plano de estudo que incluiu,

- i) A identificação dos colorantes, materiais de suporte e fenómenos de degradação;
- ii) Diagnóstico do estado de conservação e proposta de conservação preventiva;

Os materiais e as técnicas utilizadas por Amadeo de Souza-Cardoso têm sido objeto de estudo no Departamento de Conservação e Restauro (DCR), da Faculdade Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), desde 2008, permitindo a construção de uma base de dados sobre os principais colorantes da paleta do pintor (Tabela 1). Este estudo iniciou-se com o trabalho desenvolvido no âmbito do catálogo *Raisonné* de Pintura, da responsabilidade da Professora Doutora Maria João Melo, tendo continuado no projeto “*Crossing Borders: História, Materiais e Técnicas na Pintura Portuguesa do Romantismo, Naturalismo e Modernismo: 1850-1918*” [1,2].

No que diz respeito à obra gráfica do artista, no entanto, existe uma lacuna quase total no conhecimento dos materiais utilizados, existindo apenas a caracterização da sua obra *La Légende de Saint Julien l'Hospitalier*, realizada no âmbito da tese de Doutoramento de Ana Margarida Silva [3]. A presente dissertação pretende colmatar esta lacuna, abrangendo uma amostra significativa das obras de Amadeo de Souza-Cardoso pertencentes ao acervo da Coleção Moderna do Museu Calouste Gulbenkian, a qual apenas não incluiu o núcleo de obras gráficas datadas de 1916 deste museu. Na Fig. 1 são apresentadas as obras selecionadas para este estudo de acordo também com a sua proveniência.

1.1. Amadeo de Souza-Cardoso, vida e obra

Amadeo de Souza-Cardoso nasce a 14 de novembro de 1887 em Manhufe, concelho de Amarante. Em 1906 parte, para Paris onde começa por estudar Arquitetura, mas acaba por desistir do curso. Em 1908 começa a assistir a aulas na Academia Vitti com o pintor Espanhol Anglada Camarasa [1]. A obra de Amadeo é marcada pela constante pesquisa e reformulação de conceitos e práticas pictóricas, atravessando quase todos os movimentos estéticos relacionados com a rutura da arte convencional. O artista experimenta e ensaia modalidades pessoais que vão ao encontro das correntes artísticas do Cubismo e da arte abstrata, passando também pelo Expressionismo e Futurismo [4]. No entanto, surpreendido pela guerra, o pintor regressa a Portugal no ano de 1914, onde acabaria por morrer a 25 de outubro de 1918 em Espinho, vítima de “pneumónica” ou gripe Espanhola [1, 4].



77DP353, c.1911, LSC



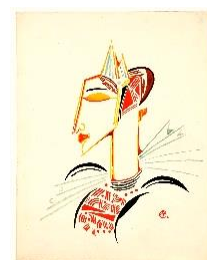
77DP345, c.1912, LSC



92DP1545, c.1912, F.T



92DP1546, c.1912, F.T



92DP1547, c.1912, F.T



87DP335, c.1913, LSC



87DP329, c.1913, LSC



77DP328, c.1913, LSC



92DP1109, c.1913, FT



92DP1540, c.1915, F.T



92DP1541, c.1915, F.T



87DP1540, c.1915, LSC



87DP332, c.1915, LSC



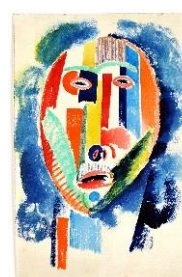
77DP343, c.1915, LSC



92DP1110, c.1915, F.T



92DP1108, c.1915, F.T



87DP331, c.1915, LSC



86DP330, c.1915, LSC



77DP358, c.1915, LSC



77DP359, c.1915, LSC



86DP363, c.1915, LSC



86DP362, c.1915, LSC

Figura 1: Obras selecionadas para o estudo da caracterização material de obras gráficas de Amadeo de Souza-Cardoso, datadas entre 1913-1915, doadas por Lucie de Souza-Cardoso (LSC) e Família Thepaut (F.T).

Amadeo de Souza-Cardoso foi um nome mítico da primeira geração modernista portuguesa durante décadas. A Fundação Calouste Gulbenkian (FCG) mantém a memória do artista e tem trabalhado para ganhar o seu reconhecimento internacional. Com a abertura do Centro de Arte Moderna da FCG em 1983, atual Coleção Moderna do Museu Calouste Gulbenkian, tornou-se possível começar a estudar e divulgar a obra do Artista. O Museu Gulbenkian contém no seu acervo 60 Pinturas, 133 Desenhos, 1 bloco esboços, 1 caderno com esboços, 1 manuscrito Calouste Ilustrado [3]. Além da FCG, a Biblioteca d'Arte da Fundação Calouste Gulbenkian (BA-FCG) possui também um importante espólio do artista, doado por Lucie de Souza-Cardoso, viúva de Amadeo, composto por fotografias, recortes, monografias, periódicos e outros objetos [5]. De facto, a Fundação detém no seu acervo o número mais significativo de obras de Amadeo de Souza-Cardoso, a maioria delas doadas por Lucie. Das 22 obras incluídas neste estudo, 14 obras provêm de doação por Lucie de Souza-Cardoso entre o ano de 1977-87, sendo que as restantes oito foram doadas pela Família Thepaut no ano de 1992, Fig. 1.

1.2. Os materiais encontrados na sua obra

No século XIX, quando os pigmentos começaram a ser sintetizados quimicamente, a relação do artista com os materiais altera-se, uma vez que o artista tem agora acesso a novas cores. Compostos baseados em elementos como o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o zinco (Zn) e o cobalto (Co), permitiram uma diversidade de cores ao artista, sendo que a maioria foi descoberta por químicos franceses [2]. Através de vários estudos dos materiais e técnicas de Amadeo de Souza Cardoso podemos concretizar que a paleta do artista corresponde à paleta do moderno século XX [2].

Como já foi referido, o estudo dos materiais e técnicas de Amadeo tem vindo a ser desenvolvido desde 2008 no DCR. Para o Catálogo *Raisonné* foram estudadas vinte e três pinturas, tubos de tinta e paletas utilizadas por Amadeo de Souza-Cardoso, com o objetivo de construir a sua “paleta molecular” [2].















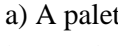
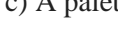


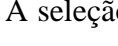
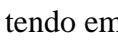
No âmbito do projeto *Crossing Borders*, está inserida a tese de Doutoramento de Cristina Montagner, com o título, “*The brushstroke and materials of Amadeo de Souza-Cardoso combined in an authentication tool*” [7] que inclui o estudo de quatro pinturas datadas de 1917, permitindo traçar uma linha cronológica dos colorantes utilizados pelo artista desde o início ao fim da sua carreira.

A metodologia adotada passa por uma abordagem multi-analítica, que inclui a utilização das técnicas de: microscopia óptica (MO) na análise de cortes estratigráficos; fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF) para um primeiro mapeamento e uma análise semi-quantitativa dos elementos; e as espectroscopias de reflectância por fibra óptica no UV-VIS (FORS), de Raman (μ -Raman) e de infravermelho por transformada de Fourier (μ -FTIR) que permitem a caracterização molecular dos colorantes presentes [7].

Adicionalmente, o estudo da obra *La Légende de Saint Julien L'Hospitalier*, contribuiu para o início do estudo de caracterização material da obra gráfica de Amadeo. Contudo, para este estudo apenas as técnicas analíticas *in situ* μ -XRF, μ -Raman e FORS foram utilizadas.

Na tabela 1 encontra-se a lista dos colorantes até agora identificados na obra de Amadeo, entre o período de 1912 a 1917.

Tabela 1-A paleta de cor do artista Amadeo de Souza-Cardoso, entre 1912 a 1917.

		1912 ^a	1912- 1916 ^b	1917 ^c
	Azul da Prússia	✓	✓	✓
	Azul ultramarino	✓	✓	✓
	Azul de cobalto	✓	✓	✓
	Azul cerúleo		✓	✓
	Violeta de cobalto	✓		✓
	Eosina Y	✓		✓
	Vermelhão	✓	✓	✓
	Vermelho β -naftol			✓
	Carmin	✓	✓	✓
	Laranja de cádmio	✓		
	Amarelo de cádmio	✓	✓	✓
	Amarelo de crómio		✓	✓
	Amarelo de cobalto			✓
	Amarelo de ocre	✓	✓	
	Verde viridian	✓	✓	✓
	Verde esmeralda	✓		✓
	Verde de cobalto	✓		
	Branco de zinco	✓		✓
	Branco de chumbo	✓	✓	✓
	Sulfato de bário			
	Negro de carvão	✓		
	Prata	✓		
	Ouro	✓		

a) A paleta de pigmentos encontrada na obra *La Légende de Saint Julien L'Hospitalier de 1912* [3].

b) A paleta de pigmentos entre 1912 e 1916 [2].

c) A paleta de pigmentos encontrados nas pinturas datadas de 1917 [7].

2. Design Experimental

A seleção das 22 obras gráficas pertencentes ao acervo do Museu Calouste Gulbenkian foi realizada tendo em consideração que este núcleo acolhe uma amostra representativa do curto período de tempo de produção do artista (1910-1918) bem como, a datação das obras dos estudos anteriores, pinturas e *La Légende*, permitindo estabelecer uma relação com os resultados destas. O núcleo de vinte e duas obras encontra-se datado entre 1911 e 1916, a obra *La Légende* é datada de 1912 e as pinturas a óleo também datadas entre 1912 -1917.

O estudo iniciou com a elaboração de um relatório sobre o estado de conservação de cada obra, em anexo 1.1 no CD-ROM, sendo este efetuado com o apoio de métodos de exame visual, i.e., observação

por microscópio ótico, seguindo-se o registo fotográfico por macrofotografia com o apoio de um microscópio digital portátil (dino-lite), fotografia com luz rasante e luz transmitida, luz ultravioleta e luz no infravermelho. A luz rasante é utilizada para obter informação sobre a topografia do suporte, já a luz transmitida permite obter informação sobre a homogeneidade da superfície (i.e., permite observar as lacunas do suporte). A luz ultravioleta permite obter sobretudo informação sobre intervenções de restauro realizadas posteriormente e por fim, a luz no infravermelho permite obter informação invisível a olho nu (i.e., possíveis desenhos subjacentes). No anexo I apresenta-se um exemplo da documentação fotográfica para a obra gráfica 92DP1547. A documentação fotográfica para as restantes obras estudadas encontra-se no Anexo 2.1 no CD-ROM.

A metodologia multi-analítica adotada para a caracterização dos materiais inclui a aplicação de técnicas *in situ* e com micro-amostragem. Utilizaram-se as técnicas *in situ*: μ -XRF, FORS e μ -Raman. Por fim, utilizou-se a técnica μ -FTIR, que requiere micro-amostragem. Esta técnica foi apenas realizada em obras representativas do núcleo que apresentavam fenómenos de degradação mais significativos. Adicionalmente, também foram retiradas amostras para análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), com o intuito de identificar-se a presença de estruturas fúngicas em manchas específicas, através da sua morfologia específica.

As especificações dos aparelhos e as condições de aquisição encontram-se descritas no Anexo II. No Anexo III a identificação dos pontos de análise das obras que apresentam acentuados problemas de conservação. Os pontos de análise das restantes obras podem ser consultados no anexo 3.1 no CD-ROM. No anexo IV os elementos e as bandas características por μ -XRF, FORS, μ -Raman e μ -FTIR que permitiram a identificação dos colorantes presentes nas obras. Espectros representativos de cada colorante, obtidos por μ -EDXRF, FORS, μ -Raman e μ -FTIR, para cada obra, encontram-se em anexo 4.1 do CD-ROM. Esta abordagem permitiu a caracterização dos materiais presentes na obra gráfica de Amadeo de Souza-Cardoso, descrita no Capítulo 3, assim como, uma avaliação do estado geral de conservação das obras, o que resultou na deteção de vários fenómenos de degradação, apresentados no Capítulo 4.

3. Apresentação dos resultados de caracterização material

3.1. Caracterização das fibras dos papéis de suporte

A caracterização dos papéis de suporte das obras em estudo consistiu na observação através de luz transmitida para verificação de marcas de água e observação da homogeneidade da pasta de papel para avaliação do tipo de produção (industrial ou manual) e possível identificação de fabricantes. Foi também realizada a identificação do tipo de fibras e pasta de papel através da observação das mesmas

através do microscópio ótico. Esta caracterização tem como principal objetivo a identificação de obras com o mesmo tipo de papel.

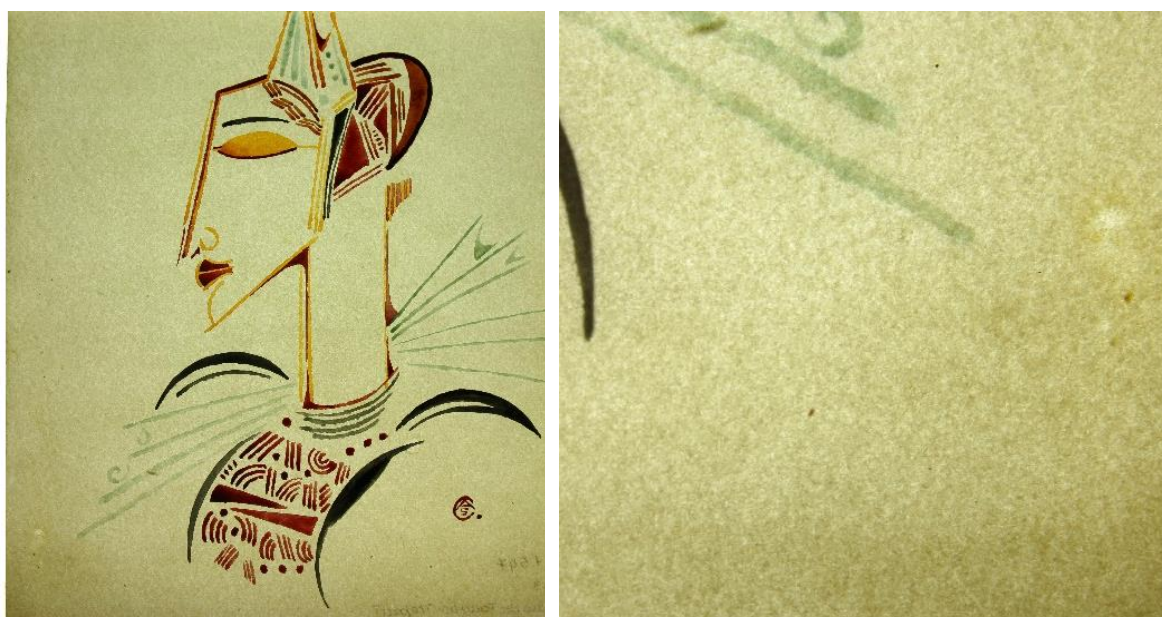


Figura 3.1: Fotografia com luz transmitida da obra 92DP1547, à esquerda fotografia geral do suporte, à direita pormenor do canto inferior direito.

A medição da espessura dos papéis foi fundamental para determinar a homogeneidade das folhas de papel (característica de papéis de fabrico industrial), sendo de destacar apenas uma exceção que foi a obra 92DP1547, que apresenta uma maior espessura (0,15 mm) ao centro e no canto superior esquerdo, apresentado uma diferença de (0,3 mm) para os restantes cantos (0,12 mm). As restantes medições encontram-se no anexo 5.1 no CD-ROM. Através da observação com luz transmitida é possível verificar uma superfície homogênea, sendo apenas de salientar ligeiras irregularidades, no entanto, nenhuma identificada nos cantos que apresentam menor espessura, Fig. 3.1.

No presente estudo foram identificadas duas obras efetuadas sobre cartão Whatman, obras 92DP1540 e 92DP154, e uma obra com marca de água (86DP363) com as iniciais (C F - France), Fig.3.2. A homogeneidade da polpa de papel de cada obra estudada, bem como a evidencia de marcas de água revelam a possibilidade do artista optar por comprar papeis industriais para suporte das suas obras gráficas.

O papel identificado na obra *La Legende* também era da marca Whatman. No meio artístico, o esse papel era sinónimo de papel de primeira qualidade desde meados do século XVIII [3, 43]. Sabe-se que Amadeo conhecia muito bem os materiais que utilizava nas suas obras e optou por comprar materiais de boa qualidade no que diz respeito às suas tintas, agora o mesmo é refletido nos suportes escolhidos.



Figura 3.2: À esquerda, etiqueta de cartão Whatman presente no verso das obras 92DP1540. À direita, marca de água com as siglas (F C-France).

Em todas as obras foram identificadas pastas de fibras de trapo, Fig. 3.3, tendo sido observadas fibras de algodão, linho/cânhamo (ver anexo V). Em sete dessas obras foi possível identificar uma mistura de pasta de trapo com uma pasta química (fibras de madeira sujeitas a tratamento químico para remoção da lenhina) Fig.3.3. Em apenas duas obras foram identificadas uma mistura de fibras de trapo com pasta mecânica (fibras de madeira não tratadas quimicamente, ainda com presença de lenhina) Fig.3.3 [44].

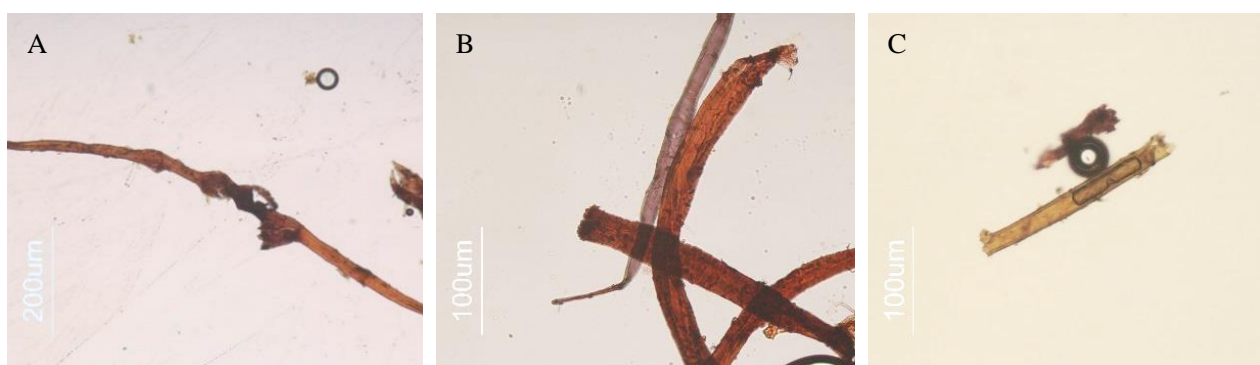


Figura 3.3: Observação das fibras coradas com o corante Herzberg no microscópio ótico. À esquerda fibra de trapo da obra 86DP331, ao centro mistura de fibra de trapo com pasta mecânica na obra 77DP353 e à direita mistura de fibras de trapo com pasta química da obra 77DP359;

Mais uma vez os resultados aqui evidenciados apontam para a boa escolha do artista em relação ao suporte, uma vez que todos os papeis são, de uma forma geral, de boa qualidade, maioritariamente fibras de trapo.

Para finalizar, as análises com EDXRF, identificam no suporte os elementos esperados como o cálcio (Ca) e potássio (K), por vezes ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn). O cálcio é identificado em todos os suportes estudados. Este elemento está presente em várias etapas do processo de fabrico do papel (por exemplo, o carbonato de cálcio é usado no processo de fabrico do papel, como agente branqueador do papel) [46]. Os restantes poderão ser impurezas presentes na polpa de papel, decorrentes do processo de fabrico. Estes elementos Ca, Fe e K são quase sempre detetados pelo μ -EDXRF nas análises efetuadas, revelando que o suporte está maioritariamente presente nas análises das camadas cromáticas. Como resultado da transparência das lacas o sinal destes elementos é encontrado com maior frequência. No anexo V, podem ser consultadas as tabelas sumárias da caracterização dos colorantes por EDXRF, FORS e Raman, juntamente com os elementos de caracterização do papel de cada obra.

3.2. Caracterização molecular dos colorantes

Os resultados obtidos na caracterização dos colorantes presentes na obra gráfica de Amadeo encontram-se resumidos na Tabela 2 sendo seguidamente discutidos por cor. No anexo VI encontram-se tabelas sumárias da caracterização dos colorantes por EDXRF, FORS e Raman para cada obra estudada.

A maioria das cores foi essencialmente conseguida pela utilização de pigmentos puros. No entanto, também foram encontradas algumas misturas interessantes de pigmentos, sendo as mais comuns as misturas de azul da Prússia com negro de carvão e vermelhão com laca carmim. Encontrou-se ainda o verde-esmeralda em mistura com o azul da Prússia e o violeta de cobalto com o azul ultramarino. A análise por μ -FTIR realizada nas obras 92DP1546, 92DP1109 e 87DP340, permitiu a identificação de um ligante polissacarídeo como a goma arábica através da deteção de uma banda centrada a 3380 cm^{-1} , devido à distensão do grupo OH e pelas ligações C-O, C-C, na região $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [9] Fig.3.4. Este também foi o ligante sugerido por Ana Margarida Silva para a obra “*La Légende de Saint Julien L’Hospitalier*” de Amadeo.

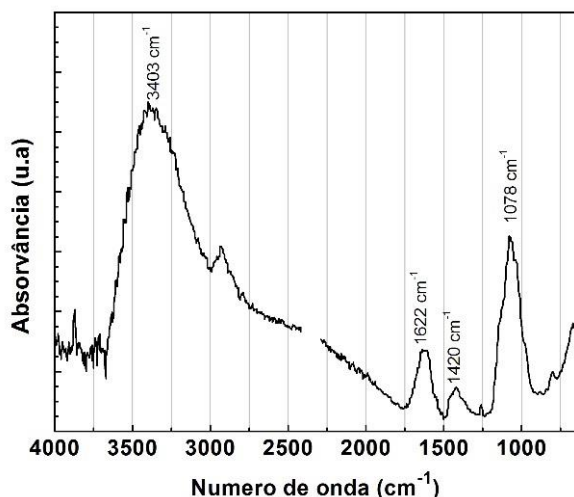


Figura 3.4: Espectro infravermelho do ligante, goma-arábica, identificada na obra 87DP340.

Violeta

A cor violeta resulta da aplicação do pigmento violeta de cobalto na forma de um arseniato de cobalto, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ [9]. Este também foi o pigmento identificado na obra *La Legende* [3] e nas últimas pinturas a óleo de Amadeo [7]. A história deste pigmento não é muito clara, mas sabe-se que foi introduzido a meio do século XIX após a descoberta do cobalto [10].

Como se pode ver na Fig. 3.5, por μ -EDXRF identificaram-se os elementos cobalto (Co) e arsénio (As) e, no espectro FORS observam-se bandas de absorção fortes, aproximadamente entre 550 e 650 nm, com três sub-bandas a cerca 520, 544 e 580 nm, resultantes de transições $d-d$ do ião de cobalto [11,12]. Por μ -Raman, o violeta de cobalto identificou-se devido à sua banda característica a 867 cm^{-1} correspondente à distensão simétrica do grupo arsenato (AsO_4^{2-}) [10].

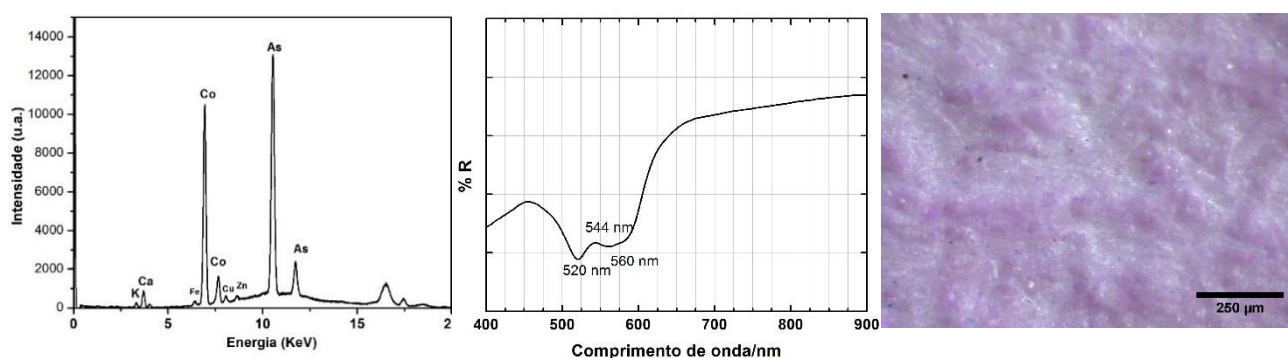


Figura 3.5: Espectros de μ -EDXRF (esquerda) e FORS (centro) adquiridos na obra 92DP1546. À esquerda um detalhe da cor do violeta de cobalto presente na obra 87DP335.

Tabela 2-Identificação dos colorantes presentes em casa obra gráfica datada entre 1911-1915.

Nº Inventário	Data	Violeta de Cobalto	Azul Cerúleo	Azul de Cobalto	Azul da Prússia	Azul Ultramarino	Azul Índigo	Verde- esmeralda	Verde Viridian	Verde de Cobalto	Amarelo de Cádmio	Laca de Gamboge	Amarelo de Crômio	Amarelo de Ocre	Vermelho de Ocre	Laca de Carmim	Vermelho	Negro de Carvão	Branco de Chumbo	Branco de Zinco
77DP345	1911		X		X	X		X		X			X	X	X			X	X	X
77DP353	1912		X		X		X			X				X	X	X				
92DP1545	1912							X	X		X						X	X		
92DP1546	1912	X		X				X	X		X		X				X	X		
92DP1547	1912									X	X				X		X	X		
87DP335	1913	X			X	X		X		X	X	X				X	X	X		
87DP329	1913	X		X	X	X		X			X	X				X	X	X		
77DP328	1913				X	X		X			X				X	X	X			
92DP1109	1914		X		X			X					X			X	X	X		
92DP1540	1915				X	X		X	X		X	X				X	X			
92DP1541	1915	X			X	X		X			X	X				X	X			
87DP340	1915			X	X	X		X			X		X		X	X	X			
87DP332	1915	X		X	X	X		X			X					X	X	X		
77DP343	1915	X			X	X		X	X			X				X	X	X		
86DP362	1915				X			X				X				X	X	X		X
92DP1110	1915		X		X	X		X		X		X				X	X			
92DP1108	1915		X		X	X		X		X		X		X	X	X	X	X		
86DP331	1915		X		X			X		X		X	X			X	X			
86DP330	1915		X		X			X		X			X			X	X	X		
77DP358	1915				X		X	X		X		X	X	X		X	X	X		
77DP359	1915		X		X			X		X		X				X	X	X		
86DP363	1915		X		X			X					X				X	X		

Azuis

Foram identificados diversos tons de azul, sendo o mais frequente o azul da Prússia. Este pigmento só não foi encontrado nas 3 obras 92DP545, 92DP546 e 92DP547. É curioso notar que este pigmento raramente aparece puro na pintura a óleo [7]. Também surge em mistura com o negro de carvão, com um aspeto mais baço, comparativamente com o brilho iridescente do azul da Prússia puro, Fig. 3.6. O azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, é um complexo de ferrocianeto férrico, inventado entre 1704 e 1707 [13]. O termo azul da Prússia pode se aplicável a qualquer pigmento azul de hexacianoferrato (II) (compostos baseados em $[\text{Fe}(\text{II}(\text{CN})_6)^{4-}]$ que também contém Fe (III) [9]. Este pigmento pode ser identificado por μ -Raman através da sua característica distensão CN a cerca de 2150 cm^{-1} [14].

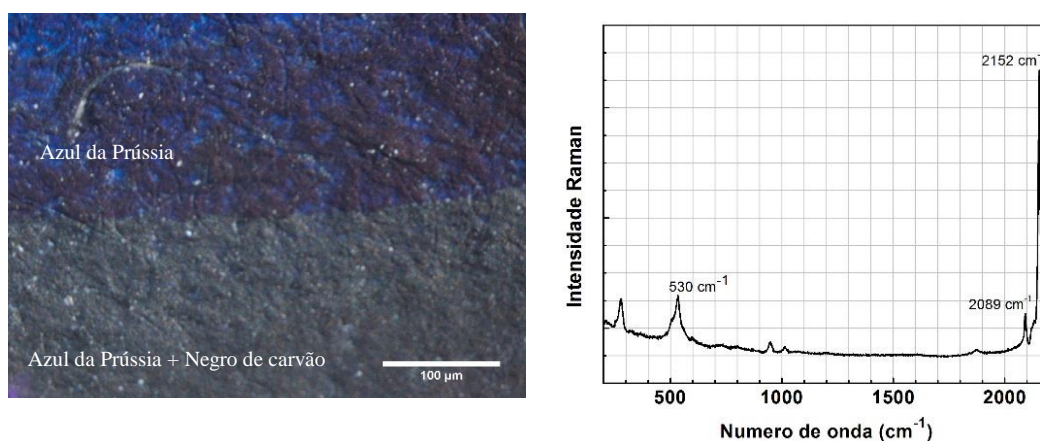


Figura 3.6: À esquerda, detalhe da cor azul da Prússia (em cima) e em mistura com negro de carvão (em baixo), da obra 87DP335. Do lado direito, espectro de μ -Raman adquirido na obra 77DP343.

No conjunto de obras graficas estudadas foram ainda identificados os pigmentos azul de cobalto e o azul cerúleo, embora não surjam simultaneamente em nenhuma obra. O azul de cobalto é o pigmento de cobalto mais comum nas pinturas a óleo de Amadeo, encontrado puro e em mistura com azul ultramarino [2, 7]. Curiosamente, nas obras gráficas estudadas, o azul cerúleo foi encontrado com maior frequência, enquanto que o azul de cobalto apenas foi identificado em 4 obras, Tabela 2.

O azul cobalto, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, é um aluminato de cobalto, enquanto que o azul cerúleo, $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$, é um óxido de estanho e cobalto [15]. A sua presença pode ser distinguida pela análise elementar por μ -EDXRF, pois a identificação do estanho (Sn) sugere a deteção do pigmento azul cerúleo, Fig. 3.7.

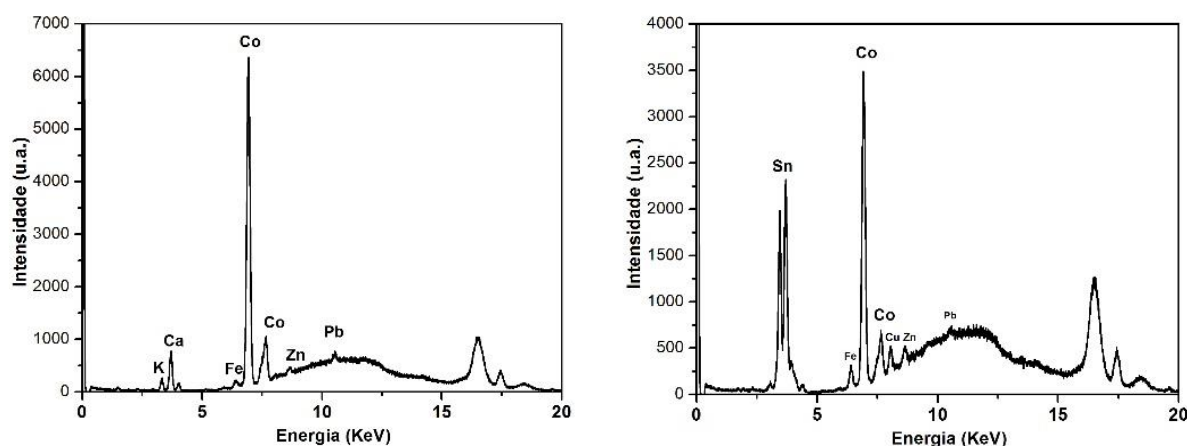


Figura 3.7: Espectros de μ -EDXRF representativos da presença do azul de cobalto (esquerda) na obra 87DP329 e do azul cerúleo (direita) da obra 92DP1109.

Também foi possível identificar o pigmento azul ultramarino, $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$, tratando-se uma matriz de alumino-silicato de sódio, contendo dois a três átomos de enxofre aprisionados, que são os responsáveis pela cor [9, 16]. Antes do século XIX este pigmento era obtido a partir da pedra preciosa *lapis lazuli*. Em 1828, J. B. Guimet encontrou um método para sintetizar este pigmento com elevada qualidade e baixos custos [9,16]. O *lapis lazuli* e o ultramarino artificial possuem composição e propriedades químicas semelhantes. Geralmente, o *lapis lazuli* pode ser reconhecido por MO ou SEM, uma vez que a morfologia das partículas do *lapis lazuli* é bastante distinta em relação às partículas uniformes, pequenas e arredondadas do ultramarino sintético [9, 17]. O azul ultramarino é facilmente detectado por μ -Raman, através da sua distensão simétrica (ν_1) de S^{3-} a 540 cm^{-1} , a distensão (ν_2) de S^{3-} a 253 cm^{-1} e a sobreposição das distensões a 1090 cm^{-1} , Fig. 3.8 [17].

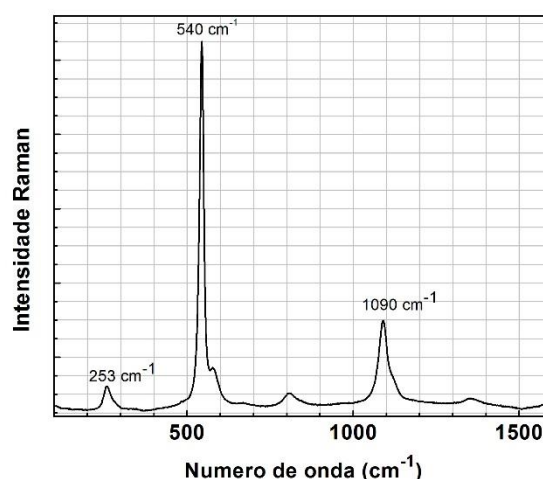


Figura 3.8: Espectro de μ -Raman do azul ultramarino encontrado na obra 87DP329.

O pigmento azul índigo foi apenas identificado em pormenores de duas obras e sempre associado ao azul da Prússia. Índigo é o nome utilizado para o corante azul que era preparado a partir das espécies de plantas do género *Indigofera*, até o final do século XIX [17]. A primeira síntese de índigo por Bayer e Emmerling remonta a 1870 [18,19].

A sua identificação por μ -Raman, Fig. 3.9, foi possível através das suas bandas características, a 1582 cm^{-1} devido à distensão dos grupos conjugados $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$, a 1361 e 1251 cm^{-1} devido à distensão do

grupo CN e deformações dos grupos NH, CH e CC_{anel}, a 1311, 1009 e 760 cm⁻¹ devido à distensão dos grupos CC_{anel}, entre outras descritas no Anexo IV [20,21].

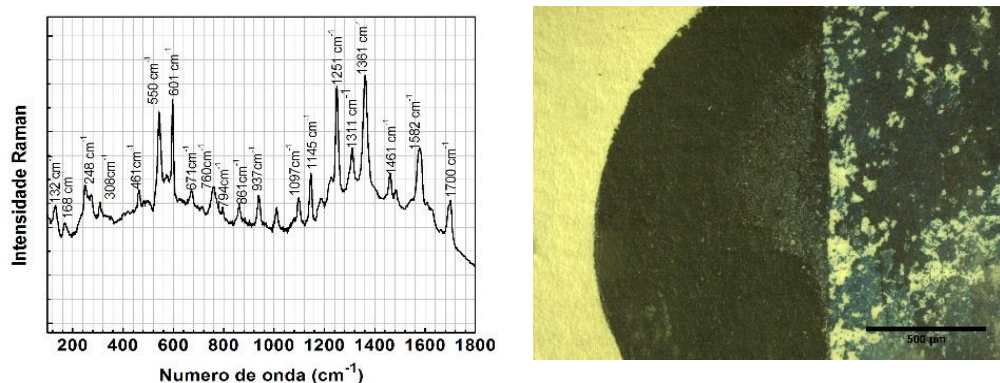


Figura 3.9: À esquerda, espectro μ -Raman do azul índigo identificado na obra 77DP345. À direita, pormenor da cor azul índigo identificado na obra 77DP358.

Verdes

Como já foi referido, o aparecimento de novos pigmentos produzidos quimicamente também introduziu novos verdes na paleta dos pintores do século XIX, como por exemplo o verde viridian e o verde esmeralda, ambos usados por Amadeo, apesar do verde esmeralda ter sido apenas identificado em pinturas a óleo datadas de 1917, ver Tabela 1. O verde viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um óxido de crómio hidratado, desenvolvido por Pannetier por volta de 1838 [9]. O óxido de crómio (Cr_2O_3) é um verde-oliva baço e opaco, enquanto que o óxido de crómio hidratado é um verde intenso, transparente e um pouco azulado [22]. Vários autores descrevem este pigmento como "notável pela sua propriedade de preservar brilho e pureza sob luz artificial" [9]. Amadeo utilizou nas suas pinturas a óleo o verde viridian puro, mas também em mistura com amarelo crómio e amarelo cádmio (produzindo tons verde claro) e com azul da Prússia que produzia tons verdes mais escuros [2,7]. No presente estudo, o verde viridian puro foi identificado apenas em 4 obras, Tabela 2. O verde viridian pode ser identificado por μ -Raman através de uma banda muito intensa a 487 cm⁻¹ devido à flexão da ligação (O-Cr-O), e uma banda de intensidade mais fraca a 578 cm⁻¹ devido à distensão assimétrica da ligação (O-Cr-O) Fig. 3.10 [23].

O pigmento verde esmeralda, quimicamente um acetoarsenito de cobre, $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, também é conhecido como verde de Paris ou verde de Schweinfurt [24]. Este pigmento apresenta bandas de Raman bastante características (ver Anexo IV) destacando-se as bandas intensas a 217 e 243 devido à flexão (O-Cu-O) [25,26]. Este pigmento é identificado na maioria das obras analisadas, com a exceção de duas obras, Tabela 2.

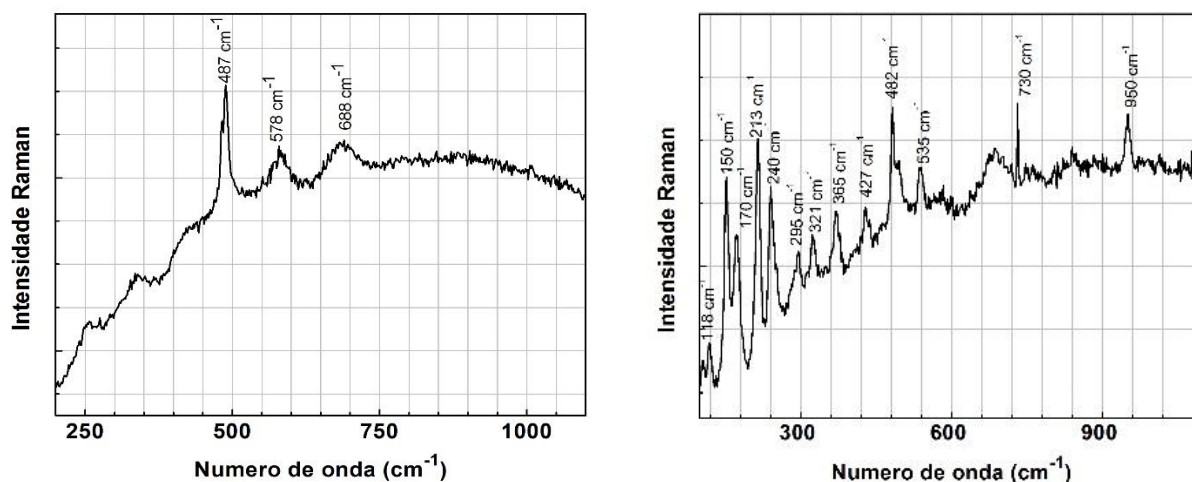


Figura 3.10: À esquerda, espectro de μ -EDXRF indicativo da presença do verde viridian na cor verde da obra 77DP328, e à direita, espectro μ -Raman do pigmento verde esmeralda encontrado na obra 86DP362.

O verde de cobalto, um óxido de zinco e cobalto, CoO_nZnO [10], foi também identificado na obra gráfica de Amadeo estudada. Na obra *La Legende*, este pigmento foi apenas detetado nas letras escritas. No núcleo de obras analisado, o verde de cobalto é identificado em obras datadas de 1911 e 1912 e posteriormente em 1915, no núcleo das máscaras.

O espectro de reflectância deste pigmento é facilmente reconhecido devido a uma banda forte de absorvância na gama do visível, dividido em três sub-bandas a cerca de 560 nm, 580 nm e 650 nm, absorção que ocorre devido à transição $d-d$ do ião cobalto Co^{2+} na coordenação tetraédrica, Fig.3.11[12].

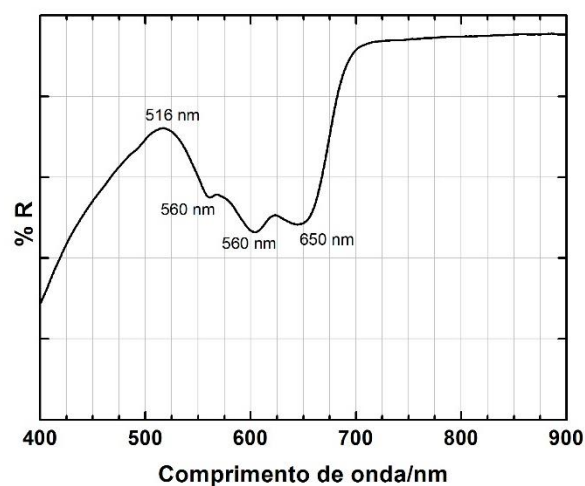


Figura 3.11: Espectro FORS do pigmento verde de cobalto adquirido da obra 92DP1547.

Amarelos

Pela primeira vez na obra de Amadeo, foi identificada a presença de laca gamboge, o amarelo mais frequente nas obras estudadas, Tabela 2. O gamboge é uma laca orgânica amarela produzida a partir da resina extraída de diversas árvores do género *Garcinia* [27]. A sua identificação foi possível por μ -Raman com bandas características a 1590 ($\nu(\text{CCH})$), 1432 ($\delta(\text{CH})$) e 1285 cm^{-1} , Fig. 3.9 [28]. Amadeo usou o pigmento amarelo de crómio em muitas das suas pinturas a óleo mas não no *La Legende* [2]. Neste estudo foi só encontrado principalmente no núcleo das máscaras, Tabela 2. Este pigmento pode

apresentar várias tonalidades dependendo da sua fórmula química que pode ser um cromato de chumbo puro (PbCrO_4 , mais laranja) ou cristais mistos de cromato e sulfato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Cr,S})\text{O}_4$, mais amarelo). Por μ -EDXRF identificam-se os elementos crómio (Cr) e chumbo (Pb), Fig. 3.9.

Por fim, foi também identificado o amarelo de cádmio, CdS , um composto sugerido como pigmento em 1819 por Stromeyer, embora não estivesse comercialmente disponível até a década de 1840 devido à escassez do metal necessário para a sua produção [31]. Nas suas pinturas a óleo este foi identificado com maior frequência em misturas de cores e só nas últimas pinturas foi identificado puro [2, 7]. Por μ -EDXRF identificam-se os elementos cádmio (Cd) e enxofre (S), Fig. 3.9 [31].

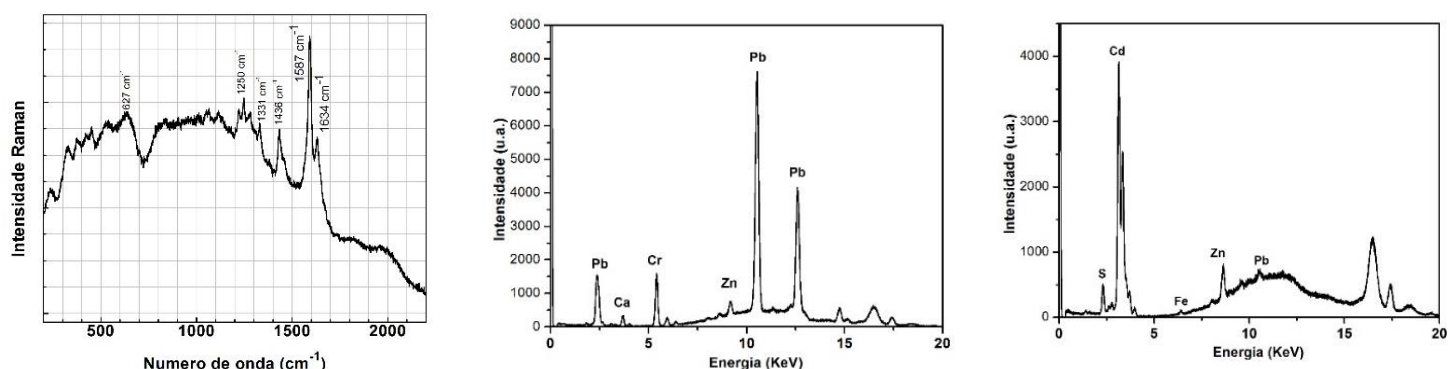


Figura 3.12: À esquerda, espectro de μ -Raman da laca gamboge na obra 77DP343. Ao centro, espectro de μ -EDXRF indicativo da presença do amarelo de crómio, identificado na obra 86DP331. À direita, espectro de μ -EDXRF indicativo da presença de amarelo de cádmio identificado na obra 92DP1547.

Ocres

Os ocres sintéticos ou naturais contêm quantidades variáveis de óxidos de ferro, principalmente como goethite (α - FeOOH), hematite (α - Fe_2O_3) e magnetite (Fe_3O_4), mas também maghema (γ - Fe_2O_3) e lepidocrocite (γ - FeOOH) [31]. Estes óxidos de ferro encontram-se numa matriz de minerais brancos como o caulino ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), giz (CaCO_3) e quartzo (SiO_2) [32]. Nas obras analisadas foi detetada a presença de hematite (α - Fe_2O_3) e goethite (α - FeOOH), os compostos de ferro mais frequentemente encontrado em pigmentos de terra vermelha e amarela respetivamente [32,33].

No espectro de μ -Raman, a flexão simétrica da ligação Fe-O encontra-se a 387 cm^{-1} para a goethite e a 223 e 290 cm^{-1} para a hematite, Fig. 3.10 [33,34].

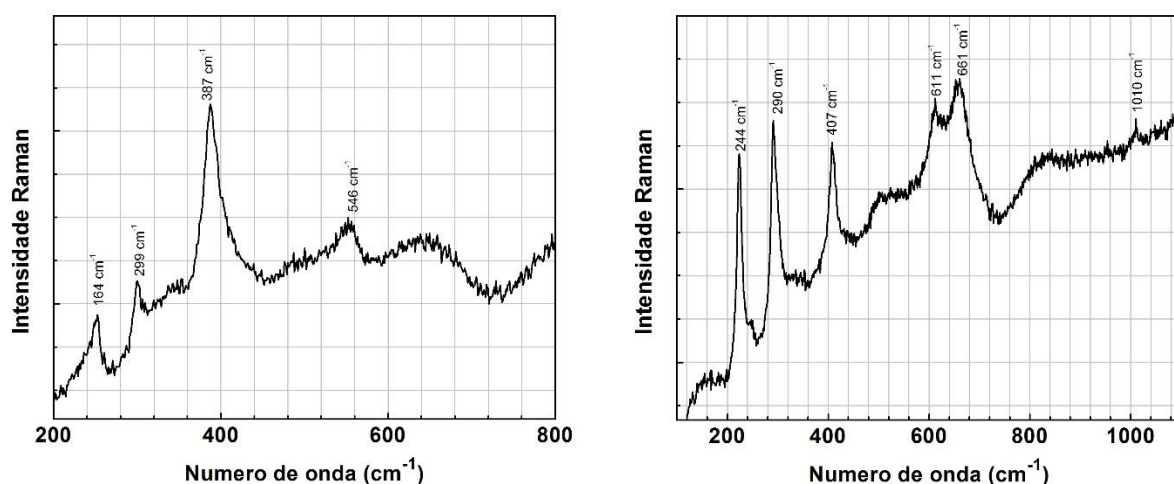


Figura 3.13: Espectros Raman identificados na obra 92DP1108 da goetite (esquerda) e hematite (direita).

Vermelhos

O vermelho foi uma cor muito utilizada por Amadeo em pintura a óleo, puro e na construção de castanhos, pretos e acentuar alguns tons [2].

O pigmento mais usado por Amadeo foi o vermelhão, um pigmento tradicional de um vermelho brilhante opaco, um material extremamente tóxico que consiste em sulfureto de mercúrio (HgS). No século XIX, este pigmento era produzido sinteticamente pelo chamado processo húmido [35].

O espectro de reflectância é característico por uma banda em forma de S, com um ponto de flexão a 600 nm [12], Fig. 3.14.

Amadeo também utilizou carmim à base de lacas de cochililha [2]. Os principais cromóforos desses corantes/pigmentos são derivados da molécula de antraquinona. As lacas à base de antraquinona apresentam uma banda de absorção estruturada em duas sub-bandas, para origem animal como é o caso, aproximadamente a 520-525 e 550-565 nm [36, 37, 38], Fig. 3.14.

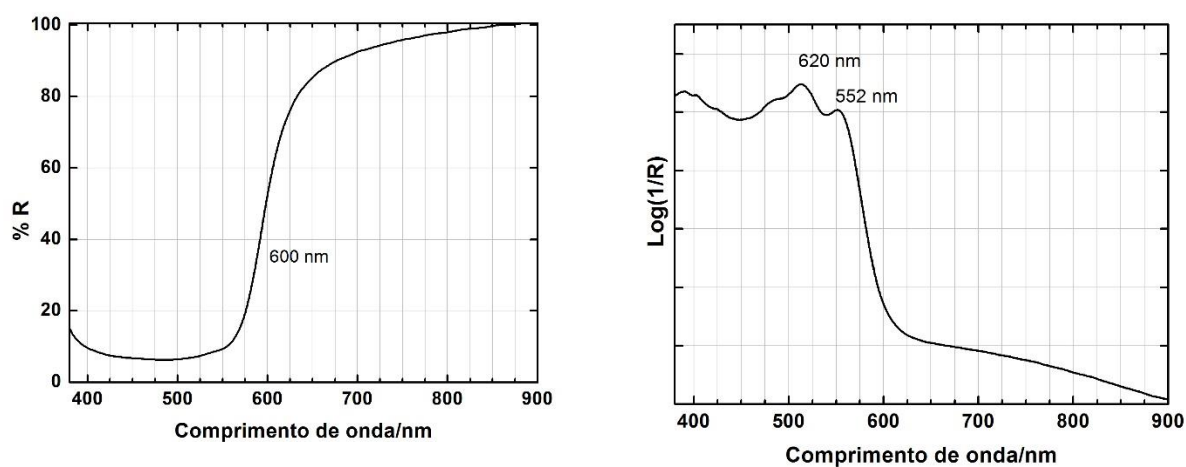


Figura 3.14: À direita, espectro FORS do pigmento vermelhão, identificado na obra 77DP359, e à esquerda, espectro FORS da laca carmim, identificado na obra 86DP330.

Negros

Os pigmentos pretos à base de carbono são um grupo de materiais de cor escura compostos por alguma forma de carbono elementar. O negro de carbono foi identificado por Raman através das suas bandas características centradas a 1350 cm^{-1} (sp^3) e 1591 cm^{-1} (sp^2) [39] Fig.3.15. Nas pinturas a óleo encontra-se predominantemente em misturas com azul da Prússia, azul ultramarino, verde viridian, amarelo de crómio e vermelhão [2, 7]. Nas obras analisadas, a maior predominância encontra-se nas misturas com o azul da Prússia e o índigo.

Branco

O branco do zinco é um óxido de zinco com a fórmula ZnO , já o branco de chumbo (tóxico) é um carbonato de chumbo básico $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$. [40, 41]. Nas obras a óleo estudadas anteriormente foi possível encontrar o pigmento branco de chumbo puro ou em mistura com sulfato de bário. Carlyle relata que o sulfato de bário foi frequentemente adicionado ao branco de chumbo durante o século XIX [42]. Já o branco de zinco irá aparecer apenas nas últimas pinturas de Amadeo [2,7]. No conjunto de obras analisadas, o branco de chumbo está presente apenas na obra datada de 1911 assim como o branco de zinco, este voltando a ser identificado na obra 86DP362 datada de 1915. A Fig. 3.15 apresenta os espectros de μ -EDXRF indicativos da presença do branco de zinco e do branco de chumbo.

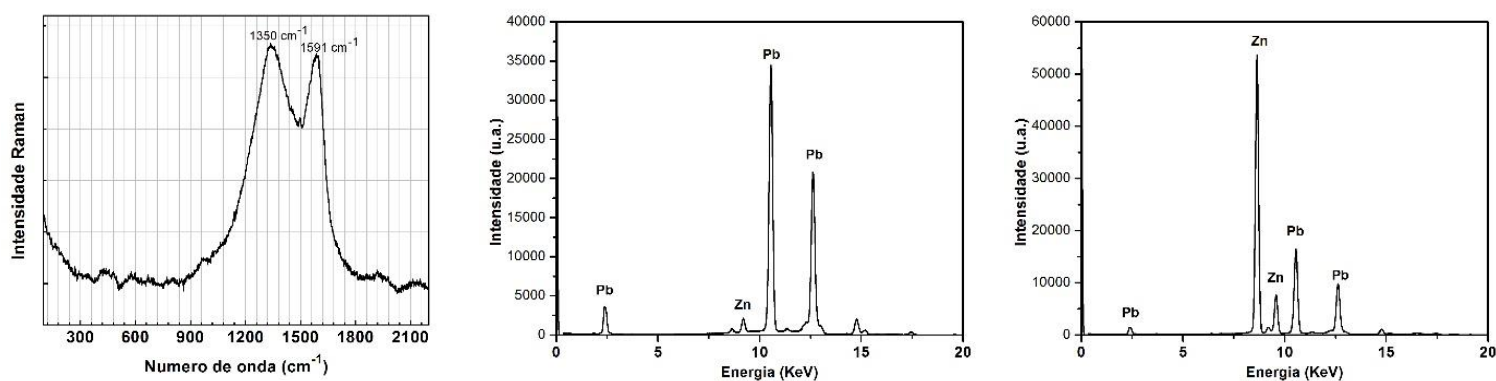


Figura 3.15: À direita, espectro Raman do negro de carvão, identificado na obra 92DP1109. Ao centro e à esquerda, espectros de μ -EDXRF indicativos de branco de chumbo e branco de zinco, respectivamente, identificados na obra 77DP345.

4. Conservação do núcleo de obras gráficas de Amadeo, datadas entre 1911-1915

4.1. Diagnóstico do estado de conservação

Neste capítulo será discutido o diagnóstico do estado de conservação do núcleo de 22 obras e posteriormente será apresentada a identificação das patologias que apresentam um risco acrescido: (i) destacamento e oxidação de molduras brancas; (ii) a presença de nitrato de celulose na obra 86DP362;

(iii) a degradação do amarelo de crómio, presente na obra 87DP340; (iv) o escurecimento e destacamento do branco de chumbo na obra 77DP345; (v) a presença de estruturas fúngicas nas obras 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335 e 92DP1109. A tabela 3 apresenta um resumo de todas as patologias identificadas em cada obra.

Primeiramente foi elaborado um relatório sobre o estado de conservação de cada obra, sendo este efetuado com o apoio de vários métodos visuais como o microscópio digital portátil (dino-lite) e o microscópio ótico, bem como diferentes tipos de iluminação, luz rasante, luz ultravioleta (UV) e luz infravermelho (IV). Este tipo de iluminação foi fundamental para a perceção do estado de conservação do suporte. A luz rasante permitiu obter informação sobre a topografia do suporte (Fig.4.1), verificando sobretudo as deformações (vincos e ondulações). Com o apoio da luz UV obteve-se informações sobre intervenções realizadas posteriormente, como é o caso de algumas manchas brancas identificadas na obra 77DP358, (Fig.4.1). Já a luz IV permitiu obter informação sobre o desenho subjacente. O caso de estudo mais surpreendente é o da obra 92DP1547 que demonstra que o artista não recorreu a desenho preparatório, sendo de destacar também a presença evidente de negro de carvão nas áreas mais escurecidas (Fig.4.1).

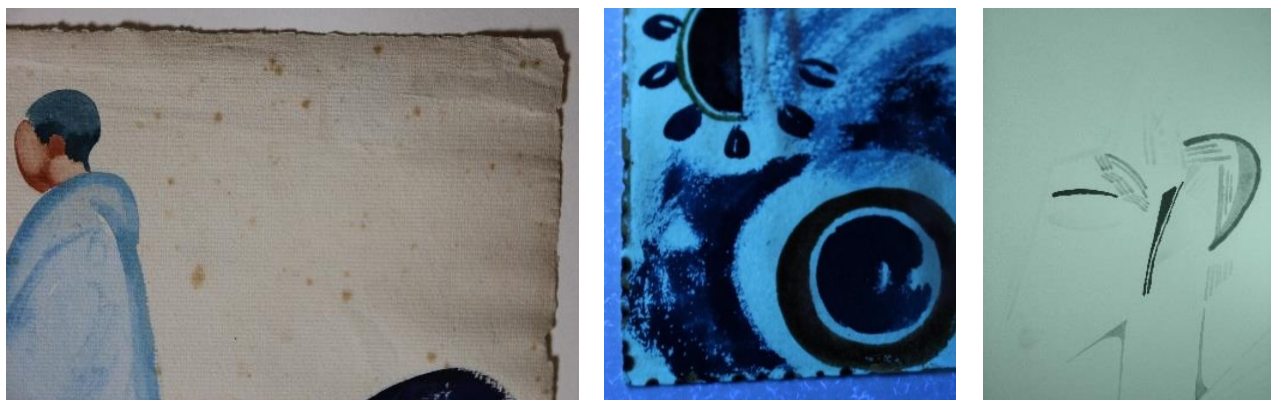


Figura 4.1: Lado esquerdo fotografia com luz rasante de um pormenor da obra 77DP345, deformações e vincos. Ao centro imagem de pormenor com ultravioleta onde é possível verificar depósitos de tinta branca nas margens (manchas escuras nas margens), na obra 77DP358. No lado direito, fotografia com luz infravermelha, pormenor da obra 92DP1547.

O microscópio ótico tem como principal vantagem a obtenção de informação sobre a camada pictórica, que nem sempre é possível verificar a olho nu. Desta forma foi possível verificar várias microfissuras na policromia (Fig.4.2), assim como pequenas lacunas, como é possível observar na Fig. 4.2, concretizando assim um melhor diagnóstico do estado de conservação.

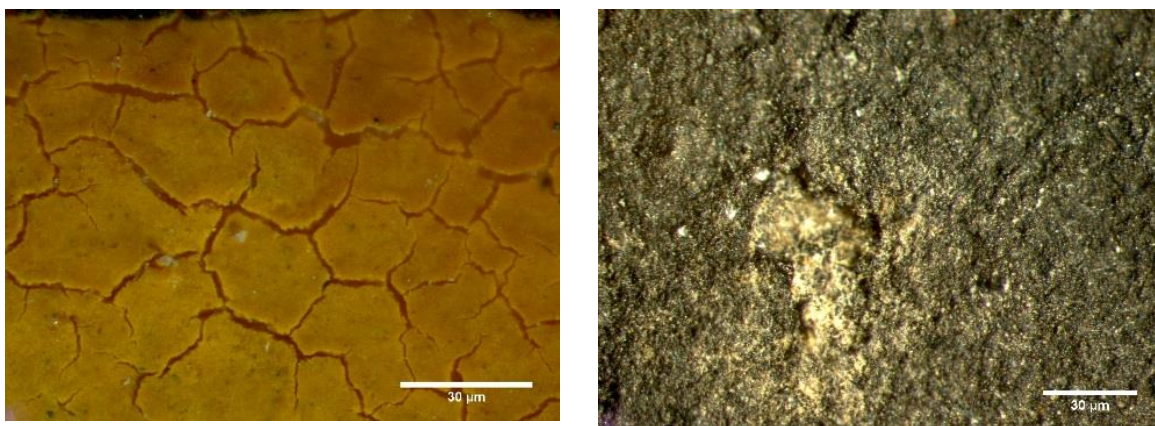


Figura 4.2: À esquerda, rede de microfissuras no amarelo de cádmio na obra 87DP335. À direita, lacuna visível na cor negro de carvão.

Com o diagnóstico do estado de conservação foi possível detetar eventuais intervenções realizadas pelo artista, ou intervenções de restauro. No núcleo de obras estudadas, nove das vinte e duas apresentam desvanecimento do verde de cobalto, possivelmente resultado da pouca coloração deste pigmento, sendo: 77DP353, 87DP335, 77DP343, 86DP362, 92DP1108, 86DP331, 86DP330, 77DP358, 77DP359. Aparentemente na obra 87DP335 foi aplicado um verniz/ consolidante sobre este pigmento, conferindo uma superfície brilhante, e provocando também o arrastamento do pigmento (Fig. 4.3). Possivelmente uma característica desde pigmento, a sua pouca coloração como se verifica na Fig. 4.3, poderá ter sido confundido com um problema de degradação. Será necessário a identificação deste verniz, bem como o acompanhamento da sua estabilidade, de forma a ponderar uma possível remoção. O acompanhamento de todas as obras identificadas com este pigmento será fundamental, podendo ser realizado um teste de colorimetria de forma a acompanhar a evolução da cor. Será importante aferir a possibilidade de um problema de desvanecimento, e dessa forma direccionar a investigação.

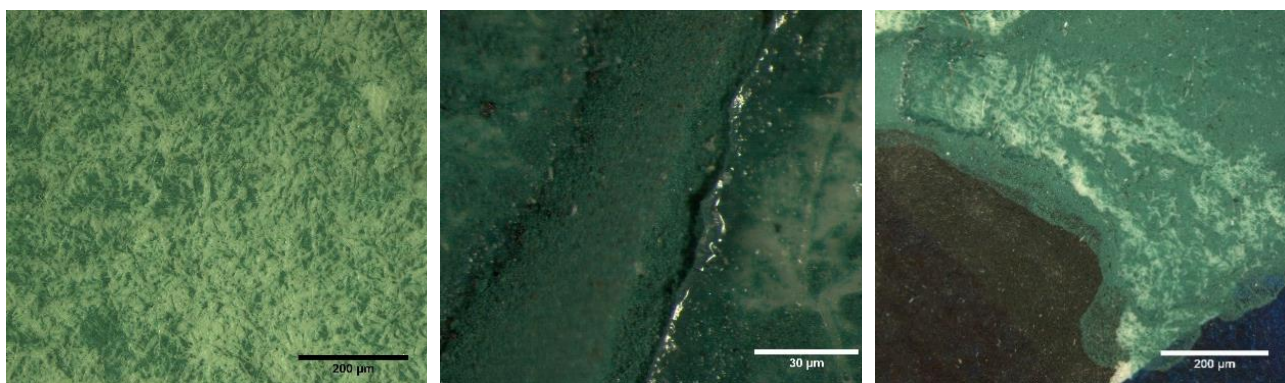


Figura 4.3: À esquerda, verde cobalto da obra 77DP353. Ao centro e à direita é visível o pigmento verde de cobalto desvanecido juntamente com a mancha de verniz/consolidante aplicado sobre essa área, obra 87DP335.

Tabela 3- Principais patologias identificadas no núcleo de obras gráficas do artista Amadeo de Souza-Cardoso, datadas entre 1911-1915, pertencentes ao acervo da Coleção Moderna do Museu Calouste Gulbenkian.

		Alteração do suporte (papel/cartão)						Alteração da policromia								Outras alterações					
Nº inventário	Data	Sujidade	Amarelecimento	Manchas	Perfurações	Lacunas	Rasgos	Degradação do branco de chumbo	Desvanecimento do verde de cobalto ?	Escurecimento do amarelo de crómio	Destacamento	Manchas	Microfissuras	Lacunas	Depósitos de fibras de papel aderidas à policromia	Deformações (vincos, ondulação enrugamentos)	Fungos	Danos por elementos metálicos	Depósitos / escorrências de tinta? branca	Destacam ento e oxidação de tinta branca nas margens (moldurs brancas)	Intervenção anterior
77DP345	1911				X			X			X	X	X	X		X					
77DP353	1912		X	X			X	X	X							X					X
92DP1545	1912			X	X										X	X		X			
92DP1546	1912			X												X					
92DP1547	1912			X	X	X							X								
87DP335	1913			X	X				X					X			X			X	
87DP329	1913			X										X		X				X	
77DP328	1913		X	X	X											X					
92DP1109	1914		X	X													X	X	X		
92DP1540	1915			X		X					X		X		X	X				X	
92DP1541	1915		X	X										X		X					
87DP340	1915		X	X						X						X					
87DP332	1915		X	X								X				X	X				
77DP343	1915	X	X	X					X							X	X				
86DP362	1915		X	X					X			X					X		X	X	X
92DP1110	1915		X	X	X											X					
92DP1108	1915		X	X					X							X					
86DP331	1915			X	X				X										X		
86DP330	1915		X	X					X			X					X	X	X	X	
77DP358	11915		X	X	X				X					X		X	X	X		X	
77DP359	1915		X	X	X				X									X		X	
86DP363	1915		X	X												X (Acentuado)					X

4.2. Identificação das patologias encontradas

4.2.1. Destacamento e oxidação de molduras branca

São visíveis vários depósitos de tinta branca, identificadas em algumas obras, nomeadamente nas margens, acompanhada por vezes de deformações, que provocaram o destacamento e alteração cromática induzida pela oxidação dos elementos metálicos, ver Fig. 4.4. Após um estudo sobre as exposições em que cada obra esteve presente, realizado com base em informações internas do Museu Calouste Gulbenkian, não foi possível aferir a época em que estas deformações ocorreram, nem verificar se foram provocadas com a aplicação de elementos de fixação metálicos para suspensão das obras. As tabelas com informação sobre as exposições podem ser consultadas no CD-ROM no anexo 6.1.

Já a moldura branca possivelmente foi aplicada pelo artista, com o intuito da criação de molduras brancas, tendo sido identificada uma tinta de branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), em mistura com branco de zinco (ZnO), sulfato de bário (BaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3), através da análise μ -FTIR e Raman (anexo VII). Semelhantes molduras foram encontradas nas suas pinturas, ver Fig. 4.5.

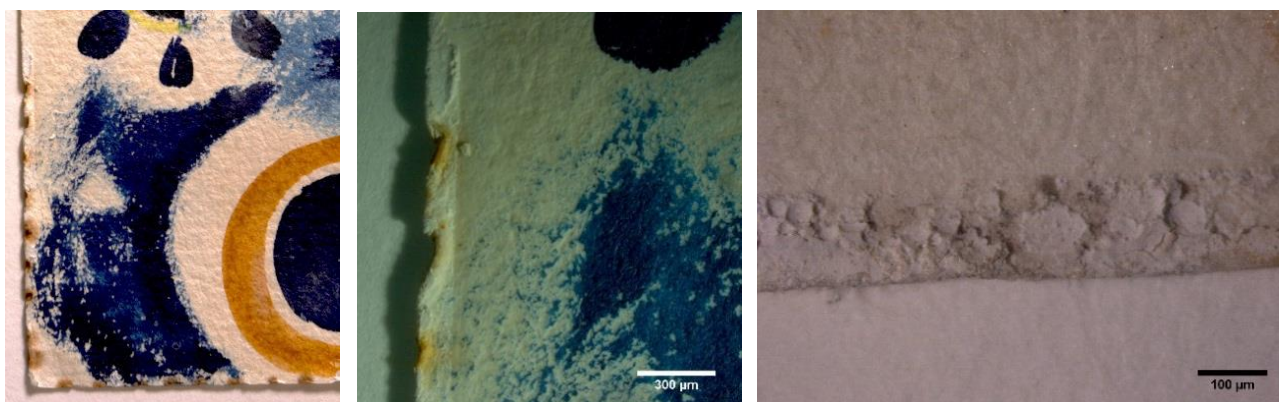


Figura 4.4: À esquerda e ao centro pormenor das deformações metálicas juntamente com a moldura/manchas de tinta branca presentes na obra 77DP358. À direita, pormenor da mesma tinta na obra 86DP362.

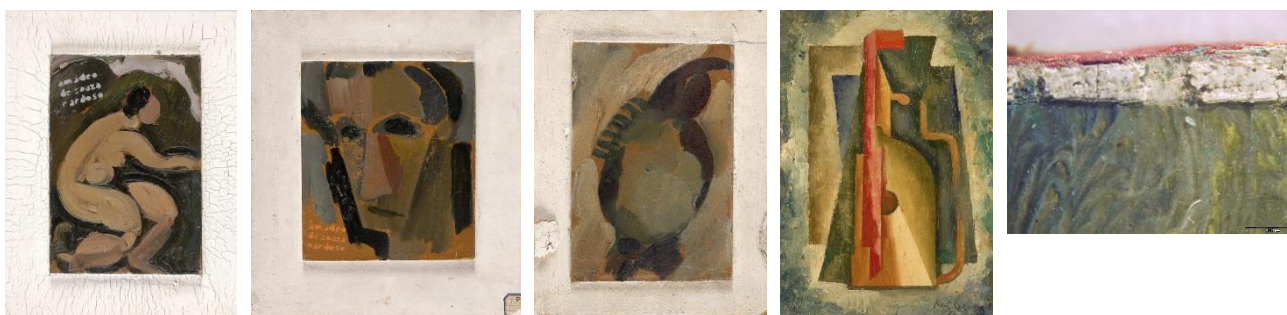


Figura 4.5: Da esquerda para a direita, obras do MCG, CM, com inventário n.º: 91P217, 91P218, 91P220 e 88P15, ambas datadas de 1914, no lado direito pormenor da “moldura” identificada na obra 88P15.

4.2.2. Presença de nitrato de celulose

Foi também possível detetar a presença de nitrato de celulose na obra 86DP362 através de μ -FTIR (Fig. 4.6) e μ -Raman, bem como a presença dos aditivos cânfora e ftalatos (Fig 4.7). De acordo com a literatura, o mecanismo principal de degradação do nitrato de celulose é a cisão do grupo nitrato e consequentemente a formação de radicais NO_2 . Este fenómeno é visível pela diminuição das bandas dos grupos nitrato a 1655 cm^{-1} , bem como o desaparecimento dos grupos nitrato com o desvio da banda a 3430 cm^{-1} , para números de onda menores, assim como o aparecimento de uma banda larga centrada a cerca entre $1735\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ [47, 48]. No espectro de infravermelho (Fig.4.6) da micro-amostra (laranja-B) esta banda aparece centrada 1724 cm^{-1} sendo um possível indicador que haverá uma ligeira degradação do nitrato de celulose.

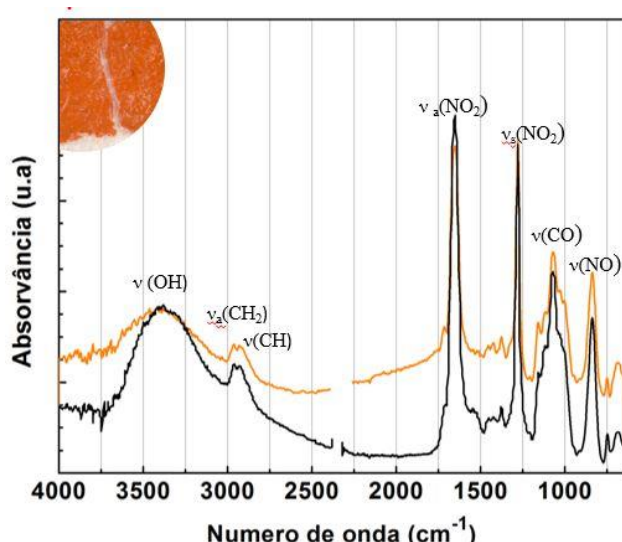


Figura 4.6: Espectro de infravermelho do nitrato de celulose (preto-A) e de uma micro-amostra de vermelho (laranja-B) da obra 86DP362, onde é identificado o nitrato de celulose.

Tabela 4- Atribuição das bandas (cm^{-1}) no infravermelho do nitrato de celulose, de acordo com a literatura. δ =flexão, ν =distensão; s=simétrica, as=assimétrica;

Bandas de infravermelho	Atribuições	Referências
689	δNO_2	47, 48
749	δNO_2	47, 48
842	$\nu\text{NO (O-NO}_2\text{)}$	47, 48
1074	$\nu\text{COC (C5-O-C1)}$ $\nu\text{COC ligação glicosídica}$ $\nu\text{COC estrutura acetal}$ $\nu\text{C-ONO}_2$	47
1159	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$ $\nu\text{COC estrutura acetal}$ νAnel	47
1279	$\nu_s\text{NO}_2$	47, 48
1372	δCH	47, 48
1656	$\nu_{as}\text{NO}_2$	47, 48
2930	$\nu_s\text{CH}_2$ νCH	47
2961	$\nu_{as}\text{CH}_2$	47

No espectro Raman foi ainda possível identificar bandas a 650 , 913 e 980 cm^{-1} , características da cânfora e a 1037 cm^{-1} resultantes da presença de um ftalato, ver figura 4.7 [47, 49].

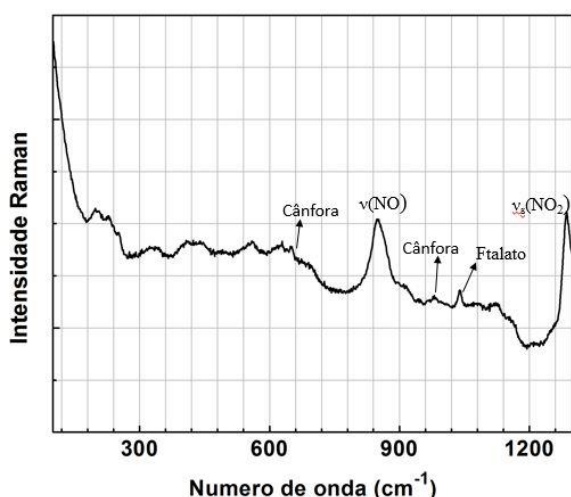


Figura 4.7: Espectros Raman do nitrato de celulose, juntamente com os aditivos, cânfora e ftalato, da obra 86DP362.

Tabela 5- Atribuições dos picos Raman do nitrato de celulose, de acordo com a literatura. δ =flexão, ν =distensão, s =simétrica.

Bandas	Atribuições	Referências
650	Cânfora	47,49
850	ν NO (O-NO ₂)	47,49
980	Cânfora	47,49
1037	Ftalato	47,49
1285	ν_s NO ₂	47,49

O nitrato de celulose era usado no início do século XX em adesivos e tintas com brilho [50]. Sabe-se que o nitrato de celulose era um aditivo utilizado na formulação das tintas, sendo os ftalatos compostos utilizados com plastificantes, com o seu aparecimento em tintas no ano 1920. Durante as décadas de 1940 e 50, o nitrato de celulose foi comercializado em mistura com resinas naturais (dammar, goma-laca, copal, entre outros) como um verniz impermeável [50].

De facto, não é viável ponderar a hipótese de se estar na presença de uma tinta à base de nitrato de celulose uma vez que se trata de uma obra datada de 1916, da proveniência de Lucie de Souza-Cardoso. A presença de nitrato de celulose na obra, poderá tratar-se de um adesivo aplicado sobre a camada cromática, ou seja, uma intervenção. A possibilidade de utilização de produtos sintéticos no papel foi anunciada a cerca de 1889, na conferência internacional realizada em São Galo, num processo desenvolvido por Schilpara para impermeabilizar mapas utilizados no exterior pelo exército, em que se utilizava o *Zapon*, contendo cânfora como plastificante. O rápido amarelecimento do material foi denunciado, o que levou à sua substituição por Cellit, outro produto composto por acetato de celulose [51].

Devido aos problemas de conservação associado ao nitrato de celulose, a deteção da sua presença é preocupante, garantido, uma prioridade para um estudo mais aprofundado. De momento não é notório o amarelecimento no suporte, no entanto, não é possível aferir se não ocorreram alterações na camada cromática. No anexo VIII encontra-se o mapeamento da obra identificando as áreas em que foi encontrado o nitrato de celulose, nomeadamente nas cores onde se identificou vermelhão, azul da Prússia e verde-esmeralda.

4.2.3. Degradação do amarelo de crómio

A degradação dos pigmentos de amarelo de crómio é estudada por vários grupos de investigação, inclusive pelo DCR [54,55], pois influencia significativamente a leitura de obras icónicas como a pintura “Sunflowers” (Girassóis) de Vincent Van Gogh [53]. Até este trabalho ainda não tinha sido identificada a degradação do amarelo de crómio na obra de Amadeo (pintura a óleo) [7, 30], no entanto, na obra 87DP340, datada de 1915, identificou-se a degradação deste pigmento. As manchas de tonalidade acastanhada observadas, figura 4.8, apresentam-se em áreas bastante restritas, no entanto, poderá ocorrer um aumento da área degradada. No anexo IX encontra-se o mapeamento das patologias desta obra.

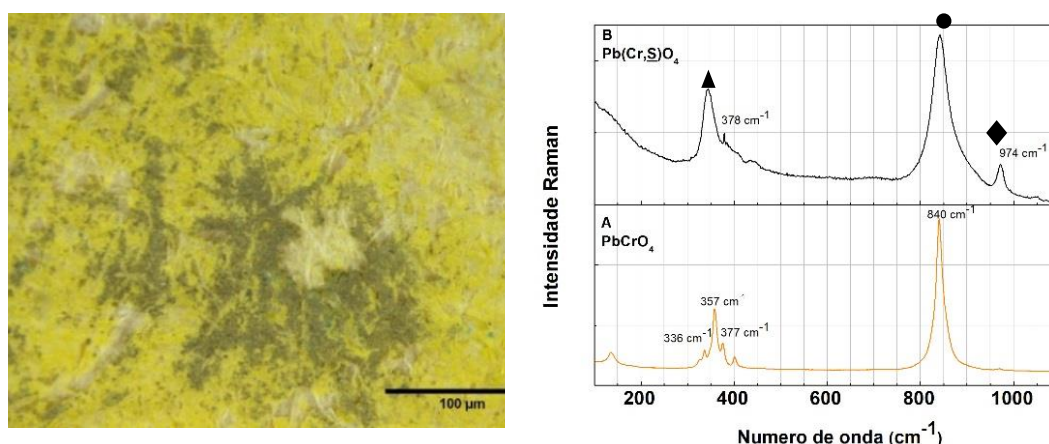


Figura 4.8: À esquerda, pormenor da degradação do amarelo de crómio na obra 87DP340. À direita, espectro Raman adquirido na parte degradada (em cima, micro-amostra B) e na parte amarela (em baixo, micro-amostra A); (▲) $\delta(\text{CrO}_4^{2-})$, (●) $\nu_s(\text{CrO}_4^{2-})$, (◆) $\nu_{as}(\text{SO}_4^{2-})$.

No espectro Raman, identificou-se a degradação do amarelo de crómio e efectivamente o tipo de pigmento encontrado é a sua forma mais foto-sensível, ou seja, corresponde a uma solução sólida de cromato e sulfato de chumbo, com uma maior percentagem de sulfato de chumbo e com estrutura ortorrômbica. Estes grupos são, por norma, identificados nos tons mais claros do amarelo de crómio [53].

Desenvolveram-se vários estudos nas pinturas de Van Gogh, descobrindo-se que o escurecimento ocorre devido à redução do estado de oxidação do crómio (VI) para (III) [53]. No mesmo estudo conclui-se que a presença de iões sulfato em excesso nos cristais mistos de cromato e sulfato de chumbo, reduz a solubilidade deste pigmento, que depois sofre redução por mecanismos ainda não confirmados [30].

Um estudo realizado no DCR, propõe um mecanismo para a degradação do amarelo de crómio em tintas a óleo, com base em reconstruções de pigmento de receitas históricas, demonstrando que para

certas formulações de tintas o escurecimento dessas cores é desencadeado pela fotodegradação do ligante, que leva à formação de oxalato de cálcio (devido à presença do carbonato de cálcio, CaCO_3) que, por sua vez, induz a redução do pigmento amarelo de crómio ($\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}$) [54,55].

4.2.4. Degradação do branco de chumbo

A obra 77DP345 apresenta escurecimento do pigmento branco (carbonato de chumbo básico, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), identificado por μ -XRF e Raman. O processo de degradação consiste na interação do pigmento branco de chumbo com compostos sulfurosos, como o Sulfureto de Hidrogénio (H_2S), resultando na formação de PbS , ou da oxidação do chumbo (II) para chumbo (IV), resultando na formação de PbO_2 (castanho-preto). (Fig. 4.9) [56].

O papel dos gases sulfurosos e alguns pigmentos contendo enxofre, principalmente o ouro-pigmento (As_2S_3) e realgar (As_4S_4), contribuem para o escurecimento do pigmento branco de chumbo. A natureza e a composição do pigmento branco de chumbo também têm sido sugeridas como uma grande influência sobre sua suscetibilidade ao H_2S . A utilização de aditivos como o sulfato de chumbo (II) e o sulfato de bário (BaSO_4) tem sido sugerida como preventiva no seu escurecimento [56].

O branco de chumbo escurecido provoca um desequilíbrio visual, invertendo a relação tonal pretendida, prejudicando a estética e a harmonia da obra. No caso da obra 77DP345, a degradação levou também à perda significativa do marmoreado das duas patas da frente do cavalo, marcando desta forma uma lacuna no conhecimento de uma característica importante da técnica de Amadeo (Fig 4.9). No anexo X encontra-se o mapeamento das áreas suscetíveis a sofrer destacamento.

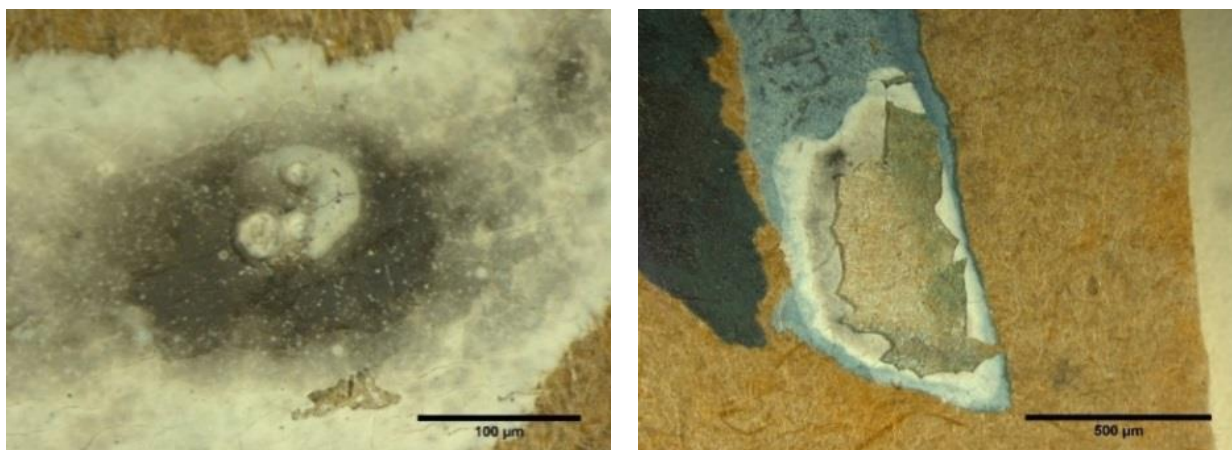


Figura 4.9. Pormenor da obra 77DP345, do lado esquerdo escurecimento e degradação do branco de chumbo e do lado direito destacamento do branco de chumbo devido à degradação.

4.2.5. Análise de manchas esbranquiçadas

As obras 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335 e 92DP1109 apresentavam várias manchas de tonalidade esbranquiçada (figura 4.10) em áreas de cor preta, negro de carvão. Através de observação ao microscópio estereoscópico, as manchas revelaram a presença de estruturas ramificadas, de cor branca (figura 4.10Ae B). De forma a se clarificar se a origem destas estruturas seria biológica (fungos filamentosos) ou química (cristalização) procedeu-se à análise por SEM-EDS (ver anexo II-procedimento experimental). Foram também analisadas áreas de controlo, de pigmento preto não manchado e papel circundante para comprovar a existência ou não destas estruturas em locais não visíveis a olho nu.

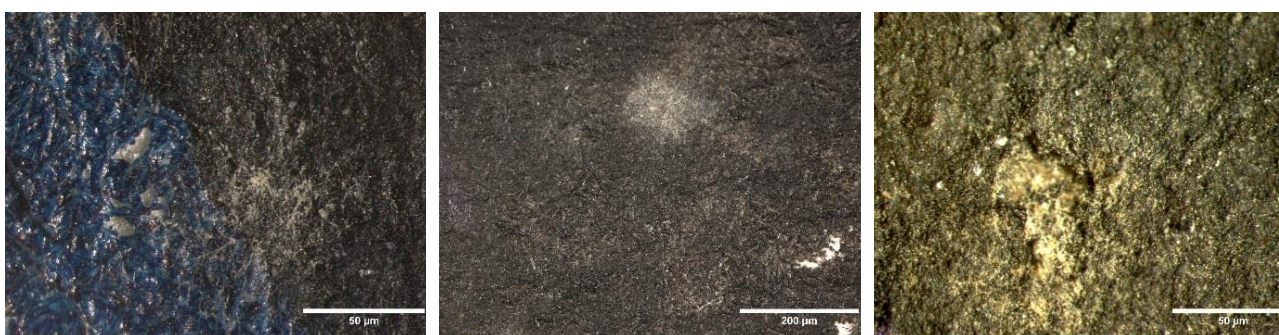


Figura 4.10. Imagem de pormenor das manchas esbranquiçadas identificadas nas obras, 92DP1109 (esquerda e centro). À direita obra 87DP335, onde é identificada uma lacuna cromática, possivelmente devido ao fungo.

Nas obras 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335 e 92DP1109, observaram-se estruturas características de fungos filamentosos, como conídeos e hifas (figura 4.11). Nas amostras de controlo, tanto do pigmento preto como do papel, não foram detetados fungos. As estruturas são

semelhantes em todas as obras analisadas, o que aponta para uma mesma espécie fúngica, o que é peculiar.

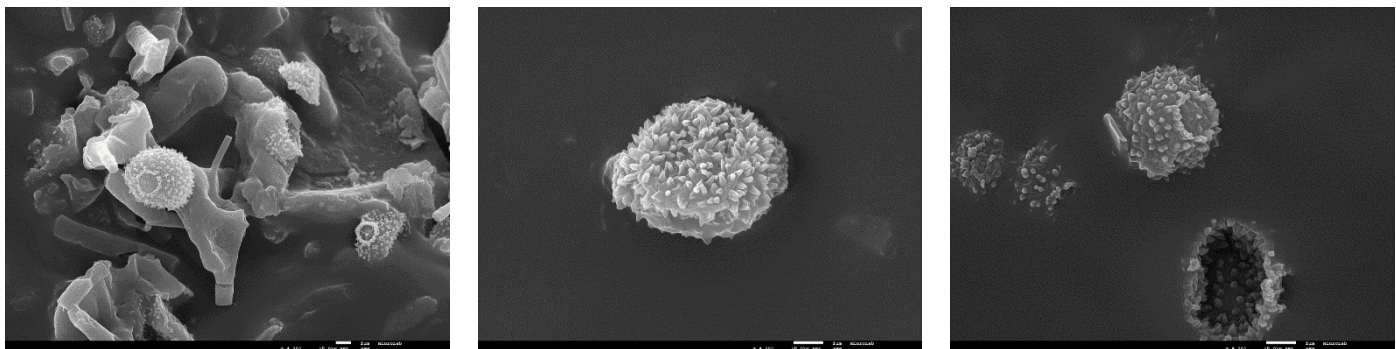


Figura 4.11: Estruturas fúngicas identificadas nas obras 92DP1109 (esquerda), na obra 87DP335 (centro) e na obra 87DP332 (direita) através da técnica SEM.

As presentes manchas de tonalidade esbranquiçada apenas estavam presentes na cor preta, identificado como negro de carvão. Foi também realizada uma análise μ -FTIR da mancha branca na obra 92DP1109, identificando um espectro representativo de quitina (figura 4.12), comprovado assim também a presença de fungos nesta obra [57, 58].

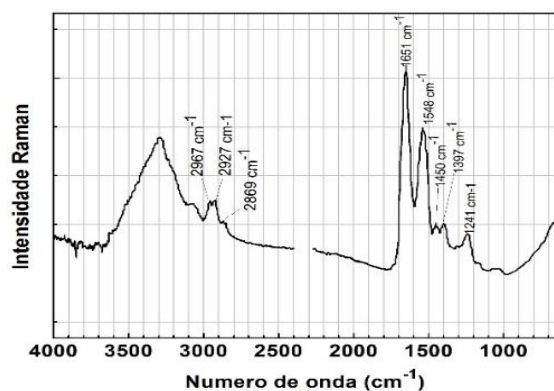


Figura 4.12. Espectro μ -FTIR da quitina identificado na mancha branca da obra 92DP1109.

Tabela 6-Atribuições das bandas (cm^{-1}) de infravermelho da quitina de acordo com a literatura; δ =flexão, ν =distensão, s=simétrica, as=assimétrica; [55].

Bandas de infravermelho	Atribuições	Referências
2967	$\nu_{as}\text{CH}_3$	57
2927	$\nu_s\text{CH}_2$	57
2889	νCH_3	57
1651	$\nu_{\text{C=O}}$ (Amido I)	57
1548	$\nu_{\text{C-N}}(\text{C-N-H}) + \delta_{\text{NH}}$ (Amido II)	57

A degradação química e enzimática dos aglutinantes orgânicos causada pelos fungos pode resultar em lacunas na camada cromática [59]. Uma vez que apenas se verificou este tipo de deterioração nas áreas pintadas com o referido pigmento, pode-se apontar para uma maior bioreceptividade a fungos do mesmo, que poderá ter sido potenciada por impurezas presentes neste pigmento [60, 61]. De igual modo se pode apontar para uma inibição do desenvolvimento de fungos nos restantes pigmentos, que embora apresentem o mesmo tipo de ligante, possivelmente terão uma composição química que

apresenta toxicidade para o desenvolvimento da espécie fúngica observada.

Os componentes orgânicos das pinturas sobre papel representam uma boa fonte de nutrição para uma ampla variedade de microrganismos. Mas, o ataque fúngico ocorre apenas quando as condições ambientais são favoráveis, com a Humidade Relativa (HR) > 65% e a temperatura (T) > 20°C [62]. Foi monitorizada a temperatura T (°C) e Humidade relativa (HR) da reserva onde as obras em estudo se encontram, assim como, de uma sala de exposição onde por vezes as obras são expostas (anexo 7.1 no CD-ROM). Verificou-se uma média de 56% de humidade relativa e 19°C de temperatura, apesar de algumas oscilações de HR (%) terem sido registadas, no entanto, em reserva estes valores nunca ultrapassam os 70% e na sala de exposição os 60%. As oscilações de HR são mais frequentes na sala de exposição como seria de esperar devido à afluência de pessoas ao Museu. Os valores quer de HR e T são menos oscilantes durante o dia, tendo sido verificada uma tendência de alteração de valores no período da noite, possivelmente indicando que o sistema de ar condicionado se encontra desligado. Os resultados deste estudo de 6 meses não são conclusivos para o aparecimento e desenvolvimento de fungos nas condições atuais de preservação das obras, no entanto, não obstante, as obras terão de ter estado em condições de HR % e T conducentes no passado, dadas as evidências de desenvolvimento fúngico observadas.

4.3 Proposta de conservação preventiva

A conservação preventiva consiste em ações indiretas para retardar a deterioração e evitar danos, criando condições ótimas para a preservação do património cultural, desde que isso seja compatível com o seu uso social. A conservação preventiva abrange também políticas relacionadas com o manuseamento, transporte, uso, armazenamento e exibição que visam a proteção do património [63]. De momento, as obras em estudo encontram-se em reserva, num arquivador museológico, apenas reservado para desenhos do artista Amadeo de Souza-Cardoso, com aclimatização 24 horas por dia. Factores de risco, como a humidade e temperatura elevada, exposição prolongada à luz e manuseamento incorrecto, estão assim assegurados. No entanto, e apesar de estarem armazenadas em segurança e com condições que minimizam o risco de perda da obra, para uma melhor precaução a possíveis danos físicos, recomenda-se que as suas obras sejam acondicionadas em novas capas de cartão espesso *acid free*, em substituição dos *passe-partout* que se encontram de momento em desagregação.

Será também fundamental potenciar uma maior atenção aos casos de estudo que apresentam os problemas de conservação mais graves. Para tal recomenda-se que as obras, 77DP345, 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335, 87DP340 e 92DP1109 tenham empréstimos temporários minimizados, uma vez que poderá dificultar o acompanhamento necessário, bem como,

agravar o estado de degradação das mesmas. No anexo 6.1 no CD-ROM encontra-se uma tabela representativa de todas as exposições temporárias das obras em estudo, realizado com base em informações internas do Museu Calouste Gulbenkian. É de notar que há também uma relação entre o estado de degradação das obras e o elevado número de exposições em que estas estiveram presentes, podendo-se concluir que não será aconselhável que as obras sejam sujeitas a empréstimos prolongados uma vez que poderá potenciar o agravamento das patologias. No caso da obra 87DP340, devido à presença do amarelo de crómio foto-sensível, a sua exposição deverá ser bastante minimizada, de forma a mitigar a degradação deste amarelo.

Outra medida que deverá ser adoptada é isolar as obras identificadas com manchas brancas, decorrentes de colonização fúngicas, das restantes obras. Até ao momento as obras estavam armazenadas em diferentes gavetas e organizadas por tipologias, não sendo detetada a contaminação de outros núcleos.

Uma das principais medidas de prevenção contra o desenvolvimento de fungos em museus é o controlo climático. Existem vários estudos sobre os valores ideais temperatura até aos 20°C e uma humidade relativa até 65% para coleções de obras gráficas [62]. O estudo de 6 meses T e HR mencionado anteriormente revela que as oscilações verificadas não são representativas para o desenvolvimento dos fungos, no entanto será necessário ponderar a hipótese de um controlo ambiental sem interrupções. Os resultados encontram-se no anexo 7.1 no CD-ROM.

Propõe-se também a remoção das estruturas fúngicas de forma a diminuir a contaminação das restantes obras através de uma limpeza por via mecânica com um aspirador de museu com aspiração controlada com filtros HEPA (High-Efficiency Particulate Air) [64]. Posteriormente poder-se-á aplicar etanol a 70% como agente desinfetante [65], após testes prévios à estabilidade química do colorante negro a este solvente. Será necessário proceder à execução de testes em pigmentos à base de carvão de forma a perceber a sua estabilidade à aplicação do etanol.

4.3.1 Proposta de acondicionamento para a obra 77DP345

A obra 77DP345 é uma das obras mais icónicas de Amadeo de Souza-Cardoso, estando presente em inúmeras exposições. Após um estudo através de documentos fotográficos da obra foi possível verificar que desde 2011 não é registado o agravamento das patologias, tendo de certa forma uma segurança para continuar os estudos sem alterar drasticamente as condições em que a obra se encontra no imediato.

A humidade, o oxigénio, poluentes presentes na atmosfera e o manuseamento incorreto são os principais fatores de risco para esta obra [53]. O risco de perda pictórica a que está sujeita e uma vez que não é possível assegurar que a obra não esteja em exposição, o ideal seria que esta fosse

acondicionada numa moldura de acondicionamento permanente, que minimize ao máximo os factores de risco específicos para esta obra.

Tabela 7- Factor de risco e medidas propostas para a obra 77DP345, *Clown, Cavalo, Salamandra*.

Factor de risco	Medidas
Risco de destacamento	-Evitar que a obra seja sujeita a sobreposição de pesos; -Evitar manuseamento incorreto
Presença de Sulfureto de Hidrogénio	-Moldura definitiva com absorvedor de poluentes (sulfuretos);

A criação de uma moldura definitiva irá alterar as condições em que a obra se encontra no momento. Relativamente à redução do oxigénio em sistemas de acondicionamento permanente, existem já sistemas desenvolvidos pelo Getty Conservation Institute seguindo duas tipologias de armazenamento diferentes: i) microambiente de gás inerte com circulação de gás, chamado sistema dinâmico; ii) invólucro hermeticamente fechado, sistema estático [67]. Qualquer uma destas opções poderia ser considerada na proposta, no entanto é necessário avaliar primeiramente a reação dos restantes colorantes presentes na obra 77DP345 a este tipo de ambiente. Brommelle [68] revela que na ausência de oxigénio a cor violeta de Carmim escurece levemente e o vermelhão transforma-se em preto, já o azul da Prússia e a sépia ficam ligeiramente descolorados. Uma vez que a obra em questão contém vermelhão e azul da Prússia, um armazenamento em anoxia poderá não ser viável. Serão necessários estudos mais aprofundados sobre o tema para que a sua solução não comprometa o estado de conservação dos restantes pigmentos. Outro fator que poderá inibir a opção ii), invólucro hermeticamente fechado, será a possibilidade de o pigmento vermelhão (HgS) catalisar a degradação do branco de chumbo, devido à presença de enxofre (S) na sua composição.

De forma a diminuir os fatores de riscos associados à deterioração da obra irá ser realizado um estudo para propor o acondicionamento permanente, que consiste numa montagem em moldura com filtros absorvedores de humidade e poluentes (sulfuretos), em que a obra seria mantida, quer em reserva, quer em exposição.

5. Conclusões e trabalhos futuros

Este estudo seguiu uma abordagem interdisciplinar sobre a história, materiais, técnicas e a conservação de um núcleo de 22 obras gráficas do artista Amadeo de Souza-Cardoso, contribuindo para o colmatar da lacuna existente sobre a sua obra gráfica. Uma caracterização multi-analítica por μ -EDXRF, FORS, μ -Raman e μ -FTIR permitiu a identificação dos colorantes presentes nas obras. Os resultados obtidos revelaram maioritariamente a utilização de cores puras que vão ao encontro da paleta já identificada, tendo-se encontrado bastantes semelhanças com a obra gráfica *La Légende de Saint Julien l'Hospitalier* e as suas pinturas. No entanto, este estudo identificou pela primeira vez a laca gamboge e o azul índigo em obras gráficas de Amadeo, bem como um amarelo de crómio instável que ainda não tinha sido identificado. O azul indigo é identificado apenas em pormenores de duas obras de Amadeo. Já o amarelo gamboge acaba por ser um amarelo dominante, estando presente em quase todas as obras. É também de evidenciar que o azul cerúleo não tinha sido identificado na obra gráfica *La Legende* e acaba por ser um azul também dominante da paleta datada entre 1911 e 1915.

A tabela 8 apresenta o resumo da paleta cromática do artista, até então identificada, quer na sua pintura oléo, quer na sua obra gráfica.

Este estudo foi também fundamental para o aprofundamento do diagnóstico de estado de conservação das obras. Desta forma foi possível diagnosticar como principais patologias: (i) destacamento e oxidação de molduras brancas; (ii) a presença de nitrato de celulose na obra 86DP262; (iii) a degradação do amarelo de crómio, presente na obra 87DP340; (iv) o escurecimento e destacamento do branco de chumbo na obra na obra 77DP345; (v) a presença de estruturas fúngicas nas obras 77DP343, 77DP358, 86DP330, 86DP362, 87DP332, 87DP335 e 92DP1109.

No caso da obra 77DP345, apresentou-se uma proposta de um acondicionamento que será essencial para evitar o destacamento da policromia, de forma a minimizar a perda da técnica e da forma como o artista criou o marmoreado das patas do cavalo.

A deteção das patologias referidas abre novas linhas de investigação no sentido da preservação da obra gráfica de Amadeo, pois devem ser encontrados tratamentos de conservação específicos para cada caso.

Tabela 8- A paleta de cor do artista Amadeo de Souza-Cardoso, resumo de todos os colorantes identificados entre 1911 a 1917, pintura e obra-gráfica.

	Pintura		Obra Gráfica	
	1912- 1916 ^a	1917 ^b	1912 ^c	1911-1915 ^d
Azul Índigo				
Azul da Prússia				
Azul Ultramarino				
Azul de Cobalto				
Azul Cerúleo				
Violeta de Cobalto				
Eosina Y				
Vermelhão				
β-Naftol Vermelho				
Carmin				
Vermelho de Ocre				
Laranja de Cádmio				
Laca Gamboge				
Amarelo de Cádmio				
Amarelo de Crómio				
Amarelo de Cobalto				
Amarelo de Ocre				
Verde Viridian				
Verde-Esmeralda				
Verde de Cobalto				
Branco de Zinco				
Branco de Chumbo				
Negro de Carvão				

a) A paleta de pigmentos entre 1912 e 1916 [2].

b) A paleta de pigmentos encontrados nas pinturas datadas de 1917 [7].

c) A paleta de pigmentos encontrada na obra *La Légende de Saint Julien L'Hospitalier de 1912* [3].

d) A paleta de pigmentos identificada na obra gráfica datada entre 1911 e 1915.

6. Bibliografia

- [1] **Freitas, Helena.** *Catálogo Raisonné Pintura—Amadeo de Souza-Cardoso (1887-1918), Nota Introductória*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian e Sistema Solar CRL, (2016).
- [2] **Vilarigues et al.** *Catálogo Raisonné Pintura- Uma mão cheia de cores, o século XX e o nascimento da arte moderna*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian e Sistema Solar CRL, (2016).
- [3] **Silva, M.** History, materials and techniques of an artist's book: *La Légende de Saint Julien l'Hospitalier* by Amadeo de Souza-Cardoso. Lisboa: Dissertação de Doutoramento. FCT-UNL. (2017).
- [4] **Freitas, Helena.** Amadeo de Souza-Cardoso. Centro de Arte Moderna José Azeredo Perdigão-Roteiro da Coleção. CAMJAP - Fundação Calouste Gulbenkian. p.46-48. (2014).
- [5] **Freitas, H.** *Entrada*. Catálogo Raisonné: Amadeo de Souza-Cardoso: Fotobiografia, coordenado por H. Freitas, 13-16. Lisboa: FCG/ Assírio & Alvim, (2007).
- [6] **Gouveia, T.P.** *Catálogo Raisonné: Amadeo de Souza-Cardoso: Fotobiografia*. “Apresentação”. Coordenado por Helena de Freitas, 11. Lisboa: FCG / Assírio & Alvim, (2007).
- [7] **Montagner, C.** *The brushstroke and materials of Amadeo de Souza-Cardoso combined in an authentication tool*. 2015. Lisboa: Dissertação de Doutoramento. FCT-UNL. (2015).
- [8] Catálogo – *Exposição Amadeo de Souza-Cardoso, 2016-1916*, Porto-Lisboa. Blue Book, 2016.
- [9] **Vitorino, T., Melo, M.J., Carlyle, L. Otero, V.** *New insights into brazilwood lake pigments manufacture through the use of historically accurate reconstructions*, Studies in Conservation, 61:5, 255-273, (2016)
- [10] **Casadio, F., Bezúr, A., Fiedler, I., Muir, K., Trad, T. e Maccagnola, S.** *Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments*. Journal Raman Spectroscopy. (2012).
- [11] **Bacci, M, Magrini, D, Picollo, M e Vervat, M.** *A study of the blue colors used by Telemaco Signorini (1835–1901)*. Journal of Cultural Heritage. Vol. 10, p. 275–280, (2009).
- [12] **Boselli, L.** *Non-invasive spectroscopic study of 19th century artists' materials*. Dissertação de Doutoramento em “Scienze e Tecnologie per l'archeologia e i beni culturali, Università degli Studi di Ferrara”. (2010)
- [13] **Berrie, Barbara H.** *Prussian Blue*. 1ª. Washington: FITZHUGH, Elisabeth West, Editor-Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics. p. 191-217. Vol. 3. (1997).
- [14] **Samain et al.** *Synthesis and fading of eighteenth-century Prussian blue pigments: a combined study by spectroscopic and diffractive techniques using laboratory and synchrotron radiation sources*. Journal of Synchrotron Radiation. Vol. 20, p. 460–473. (2013).
- [15] **Bouchard, M. e Gambardella, A.** *Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art*. Journal Raman Spectroscopy. Vol. 41, p.1477–1485. (2010).
- [16] **Plesters, Joyce.** *Ultramarine Blue, Natural and Artificial*. 1ª. Washington, National Gallery of Art: ROY, Ashok, Editor-Artists' Pigments-A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 2, p. 37-61. (1993).
- [17] **Osticioli, I, Mendes, N.F.C, Nevin, A, Gil, P.S.C. Francisco, Becucci, M e Castellucci, E.** 2009. *Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy*. Spectrochimica Acta Part A. Vol. 73, p. 525–531, (2009).
- [18] **Schwepe, H.,** *Indigo and Woad*, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 3: FitzHugh, E.W. (Ed.) Oxford University Press. p. 81 – 107. (1997)

- [19] **Vandenabeele, P. e Moens, L.** *Micro-Raman spectroscopy of natural and synthetic indigo samples*. The Royal Society of Chemistry. Vol. 128, p. 187–193. (2003)
- [20] **Susan Bioletti, Rory Leahy, John Fields, Bernard Meehana and Werner Blaub.** *The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy*. Journal Raman Spectrosc. 40, p. 1043–1049. 2009,
- [21] **Baran, A., Fiedler, A., Schulzb, H. e Baranska, M.** *In situ Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye*. Analytical Methods. Vol. 2, p. 1372–1376. (2010)
- [22] **Newman, RICHARD.** *Chromium Oxide and Hydrated Chromium Oxide*. 1^a. Washington: ITZHUGH, Elisabeth West, Editor-Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics. p. 273-286. Vol. 3. (1997).
- [23] **Brown, D.A., Cunningham, D., & Glass, W. K.** *The infrared and Raman spectra of chromium (III) oxide*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 24(8), 965–968.
- [24] **Fiedler et al.,** *Emerald Green and Scheele's Green*. 1^a. Washington, National Gallery of Art: FitzHugh, Elisabeth West, Editor-Artists' Pigments-A Handbook of Their History and Characteristics. p. 219-271. (2013)
- [25] **Frost, L. R., Wayde N. Martens, Peter A. Williams.** *Raman spectroscopy of the phase related basic copper arsenate minerals: olivenite, cornwallite, cornubite and clinoclase*. Journal of Raman Spectroscopy. Vol.33, p. 475-484. (2002)
- [26] **Rosi, F, Miliani, C, Borgia, I, Brunetti, B and Sgamellotti, A.** *Identification of nineteenth century blue and green pigments by in situ x-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy. 2009, vol. 35. p. 610–615. (2004).
- [27] **Winter, J.** *Gamboge, in Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 3: FitzHugh, E.W. (Ed.) Oxford University Press. p. 143 – 155(1997).
- [28] **Vandenabeele, P., Wehling, B., Moens, L., Edwards, H., Reu, D. e Hooydonk, G.** *Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art*. Analytica Chimica Acta 407. p.261–274. (2000).
- [29] **Bruni, S., Guglielmi, V.e Pozzi, F.** *Historical organic dyes: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectral database on Ag Lee–Meisel colloids aggregated by NaClO₄*. Journal Raman Spectroscopy. Vol. 42, p.1267–1281. (2011)
- [30] **Otero, Vanessa.** *Historically accurate reconstructions and characterisation of chrome yellow pigments-* 2011. Lisboa: Dissertação de Mestrado apresentada à UNL-FCT.
- [31] **Snickt, V.D.G, Dik, J, Cotte, M. Janssens, K, Jaroszewicz, J, Nolf, D.W, Groenewegen, J e Loeff, V.D.L** *Characterization of a Degraded Cadmium Yellow (CdS) Pigment in an Oil Painting by Means of Synchrotron Radiation Based X-ray Techniques*. American Chemical Society. Vol. 81, p. 2600–2610. (2009).
- [32] **Montager, C., Sanches, D. Pedroso, J. Melo, M.J. and Vilarigues, M.** *Ochres and earths: matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials*. Spectrochimica Acta Part A. (2013).
- [33] **Montagner et al.** *Ochres and earths: Matriz and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials*. p. 409-416. (2012).
- [34] **Froment, F, Tournie, A and Colomban, P.** *Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores*. Journal of Raman Spectroscopy. Vol. 39, pp. 560–568. (2008).
- [35] **Gettens, R.J., Kühn, H., Chase, W.T.** *A Handbook of Their History and Characteristics*, s.l.: A. Roy (Ed.) Oxford University Press. p. 67-81. Vol. 2. (1993).
- [36] **Aceto et al.** *Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic*

UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. Royal Society of Chemistry. pp. 1488–1500. (2014.)

[37] **Melo, M.** *History of Natural Dyes in the Ancient Mediterranean World*. Em. Bechtold, T. & Mussak, R. eds. Handbook of Natural Colorants. John Wiley & Sons, pp 3-20.

[38] **Vitorino, T., Casini, A., Cucci, C., Melo M.J., Picollo, M e Stefan. L.** *Non-invasive identification of traditional red lake pigments in fourteenth to sixteenth centuries paintings through the use of hyperspectral imaging technique*. s.l.: Applied Physics A-Materials Science & Processing. (2015).

[39] **Frausto-Reyes, C., Ortiz-Morales, M., Bujdud-Pérez, M. Maga, G. Falcón, R.** *Raman spectroscopy for the identification of pigments and color measurement in Dugès watercolors*. Spectrochimica Acta Part A 74. p.1275–1279. (2009).

[40] **Gettens, R.J., Kühn, H., Chase, W.T.** *Lead white em Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*. Vol. 2: A. Roy (Ed.) Oxford University Press, p. 67-81. (1993)

[41] **Kuhn, H.** *Zinc White, em Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*. Vol. 1. L. Feller, Ed., Cambridge University Press, Londres 1986, p. 169-186.

[42] **Carlyle, Leslie.** *Authenticity and adulteration: What materials were 19th century artists really using?* The Conservator. pp. 56-60. (2010)

[43] **Walsh, J.** “Draw to tradition: Artists' Paper through the Twentieth Century.” In *A Century of Drawing: Works on Paper from Degas to LeWitt*, edited by J. Brodie and Andrew Robison, 303-13. Washington: National Gallery of Art. (2001).

[44] **Sisko, M., Pfaffli, I.** *Fiber Atlas: Identification of papermaking fibers*. Springer Series in Wood Science, Alemanha, (1995).

[45] *Fiber analysis of paper and paperboard* (Reaffirmation of T 401 om-03). 2008

[46] **Manso, M., Costa, M. Carvalho, M.L.** *X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century documents*. Spectrochimica Acta Part B. Vol. 63. p.1320–1323. (2008).

[47] **Neves, Artur.** *Um sistema de alerta precoce para a conservação de património em nitrato de celulose: fluoróforos como marcadores de degradação*. Lisboa. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro. FCT-UNL (2017).

[48] **S. Berthumeyrie, S. Collin, P-O. Bussière. S. Thérias.** *Photooxidation of Cellulose Nitrate: Further insights into degradation*. Journal of Hazardous Materials. Vol. 272, pp. 137-147. (2014).

[49] **H. Schulz, G. Ozkan, M. Baranska, H. Kruger, M. Ozcan.** *Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy. Vol. 39, pp. 249–256. (2005).

[50] **Y. Shashoua, S. M. Bradley and V. D. Daniels.** *Degradation of cellulose nitrate adhesive*. Studies in Conservation. Vol. 37, pp. 113-119. (1992)

[51] **Casanova, M.** *De artífice a cientista Evolução da Conservação e do estatuto profissional do conservador restaurador de documentos gráficos no AHU (1926-2006)*. 2011. Lisboa. Dissertação de Doutoramento apresentada à UNL-FCT

[52] **Ellis, M.** *The shifting function of artists' fixatives*. Journal of the American Institute for Conservation. Vol. 35, pp-239-254. (1996).

[53] **Letizia Monico, Geert Van der Snickt, Koen Janssens, Wout De Nolf, Costanza Miliani, Johan Verbeeck, He Tian, Haiyan Tan, Joris Dik, Marie Radepon e Marine Cotte.** *Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. Artificially Aged Model Samples*. American Chemical Society. Vol.83, pp.1214–122.(2011)

[54] **Otero, Vanessa** et al. Nineteenth century chrome yellow and chrome deep from Winsor & NewtonTM, Studies in Conservation 2016

- [55] **Otero, Vanessa**, et al. *A little key to oxalate formation in oil paints: protective patina or chemical reactor?* The Royal Society of Chemistry and Owner Societies (2018)
- [56] **Lucier, Stephanie M. e Gregory D. Smith**. *A review of the phenomenon of lead white darkening and its conversion treatment*. Studies in Conservation. 52, 41-53. (2007)
- [57] **Cárdenas, G. Cabrera, G. Taboada, E. Miranda, P.** *Chitin Characterization by SEM, FTIR, XRD, and ¹³C Cross Polarization/Mass Angle Spinning NMR*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93, p.1876 –1885. (2004)
- [58] **Teng, W. Eugene, K. Teck, T. Lee, L. Ching. S.** *Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi*. Carbohydrate Research 332, p. 305–316. (2001).
- [59] **Katja Sterflinger. 2010.** *Fungi: Their role in deterioration of cultural heritage*. Fungal biology reviews, Vol.24 pp.47–55. (2010).
- [60] **Breitbach A. M., Rocha, J.C., Gaylarde, C.C.** *Influence of pigment on biodeterioration of acrylic paint films in Southern Brazil*. J. Coat. Technol. Res., 8 (5) 619–628. (2011).
- [61] **Tiano, P.** (2002). *Biodegradation of Cultural Heritage: Decay, Mechanisms and Control Methods*. Seminar article. New University of Lisbon, Department of Conservation and Restoration. (2002)
- [62] **Pinzari, F., Pasquariello, G. and De Mico, A.** ‘Biodeterioration of paper: A SEM study of fungal spoilage reproduced under controlled conditions.’ *Macromolecular Symposia*, 238 pp. 57–66. (2006)
- [63] **E.C.C.O. Professional Guidelines** (I) European Confederation of Conservator-Restorers‘ Organisations. Bruxelles, Belgique.
- [64] **Guild, S. MacDonald, M.** *Mould Prevention and Collection Recovery: Guidelines for Heritage Collections*. Canadian Conservation Institute- Department of Canadian Heritage. Technical Bulletin 26. (2004).
- [65] **Sequeira, S. O., Phillips, A. J. L., Cabrita, E. J., Macedo, M.F.** *Ethanol as an antifungal treatment for paper: Short-term and long-term effects*. Studies in Conservation. (2016)
- [66] **Shin Maekawa.** *Oxygen-Free Museum Cases*. The Getty Conservation Institute. The Research in Conservation.
- [67] **Brommelle, N.S.** *The russell and abney report on the action of light on water colours*. Studies in conservation, 9:4, 140-152. (1964)
- [68] **Pinzari, F., Montanari, M., Michaelsen, A. e Piñar, G.** *Analytical protocols for the assessment of biological damage in historical documents*, COALITION, nº. 19. (2010).